# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

GELEITET VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN 'T HOFF**

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

**ROBERT LUTHER**

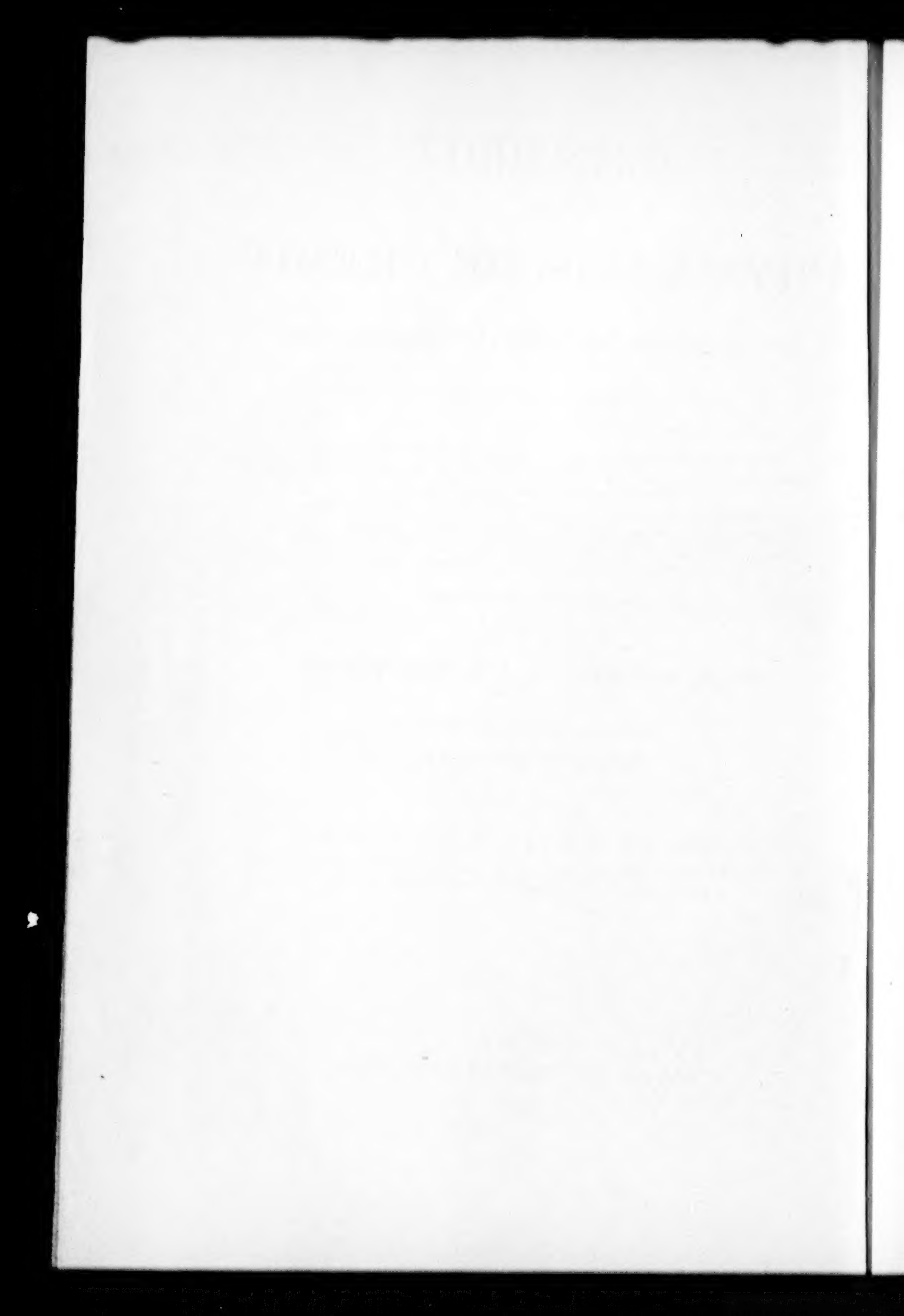
---

SIEBENUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 4 TAFELN UND 111 FIGUREN IM TEXT, TITEL UND INHALT ZUM LVII. BAND,
SOWIE AUTOREN- UND SACHREGISTER ZU BAND LIV–LVII

---

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1907



# Inhalt des siebenundfünfzigsten Bandes.

## Heft 1.

Ausgegeben am 23. Oktober 1906.

Seite

*H. Schade*, Über die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme. (Mit 3 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

*B. H. Buxton* u. *Philip Shaffer*, Die Agglutination und verwandte Reaktionen in physikalischer Hinsicht. I. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 47

*Derselbe* u. *Oscar Teague*, Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. II. Ein Vergleich verschiedener Suspensionen . . . . . . . . . . . . 64

*Oscar Teague* u. *B. H. Buxton*, Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. III. Die von den suspendierten Teilchen getragene elektrische Ladung. (Mit 5 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . . . . . 76

*C. Zenghelis*, Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur. II. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 90

*R. B. Denison* u. *B. D. Steele*, Über eine Methode zur genauen Messung von Überführungszahlen. (Mit 2 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . 110

Bücherschau.

Ehrenfeld, R., Grundriss einer Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik . . . 121

## Heft 2.

Ausgegeben am 20. November 1906.

*Ernst Beckmann*, Ebullioskopisches Verhalten aliphatischer Säuren mit anomalen Dampfdichten . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 129

*V. H. Veley*, Über die Reaktionen zwischen Säuren und Methylorange. (Mit 5 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 147

*Max Bodenstein* u. *S. C. Lind*, Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen. (Mit einer Tafel.) . . . . . . . . . 168

*Harry C. Jones*, *Eugene C. Bingham* u. *Leroi Mc Master*, Über Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsmittelgemischen: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. I. Abschnitt. (Mit 22 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . . . . . 193

*Harry C. Jones*, Der Arbeitsanteil des Herrn W. Biltz an der gegenwärtigen Hydrattheorie . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 244

*M. Trautz* u. *H. Henning*, Die Winklersche Beziehung zwischen innerer Reibung und Gasabsorption. (Mit 1 Figur im Text.) . . . . . . . . 251

*Heinrich Goldschmidt* u. *Moritz Eckardt*, Berichtigungen zu der Arbeit: „Über die Reduktion von Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydullösungen“ . 255

## Heft 3.

Ausgegeben am 11. Dezember 1906.

Seite

*Harry C. Jones, Eugene C. Bingham* u. *Leroi Mc Master,* Über Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsmittelgemischen Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. II. Abschnitt. (Mit 28 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . 257

*Adam Rakowski,* Kinetik der Folgereaktionen erster Ordnung. (Mit 3 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . 321

*Iwan von Ostromisslensky,* Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des *o*-Nitrotoluols . . . . . . . . . . 341

*Petru Bogdan,* Über die Polymerisation der Flüssigkeiten . . . . . . . . 349

*D. Vorländer,* Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Kristallisieren. (Mit zwei Tafeln.) . . . . . . . . . . 357

*Morris W. Travers* u. *Francis L. Usher,* Über das Verhalten gewisser Stoffe bei ihren kritischen Temperaturen. (Mit 3 Figuren im Text.) . . . . 365

Bücherschau.

Sammlung Göschen. Hoppe, Analytische Chemie. I. Theorie und Gang der Analyse. II. Reaktionen der Metalle und Metalloide . . . . . . . . . . 382

J. Livingston R. Morgan, The Elements of Physical Chemistry . . . . . . . . . . 383

E. Sommerfeldt, Geometrische Kristallographie . . . . . . . . . . 382

R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide . . . . . . . . . . 383

Die physikalischen Institute der Universität Göttingen. Festschrift, im Anschlusse an die Einweihung der Neubauten am 9. Dezember 1905 . . . . . . . . . . 384

## Heft 4.

Ausgegeben am 21. Dezember 1906.

*Herbert Freundlich,* Über die Adsorption in Lösungen. (Mit 8 Figuren im Text.) 385

*Eduard Salm,* Studie über Indikatoren. (Mit 5 Figuren im Text und 1 Tabellentafel.) . . . . . . . . . . 471

*W. Plotnikow,* Die elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Brom und Äther. (Mit 1 Figur im Text.) . . . . . . . . . . 502

*Ernst Jänecke,* Über zwei chemische Verbindungen dreier Metalle unter sich ($NaKHg_2$ und $NaCdHg$). (Mit 1 Figur im Text.) . . . . . . . . . 507

Bücherschau.

Eder, J. M., Geschichte der Photographie . . . . . . . . . . 511

Lorentz, H. A., Lehrbuch der Physik. Erster Band . . . . . . . . . . 512

Marchis, L., Physique industrielle. Thermodynamique . . . . . . . . . . 511

Metz, G. de, La double réfraction accidentelle dans les liquides . . . . . . . . . . 512

## Heft 5.

Ausgegeben am 8. Januar 1907.

*Paul Mueller* u. *R. Abegg,* Borsäure, Amylalkohol und Wasser. Ein Beitrag zur chemischen Theorie der Lösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) . . 513

*Hermann Grossmann,* Über Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung . 533

*John Johnston,* Die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. I. Methylderivate der *p*-Amidobenzoesäure und des Glykokolls . . . . . . . 557

Seite

*Alexander Charles Cumming*, Die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. II. Methylderivate der Ortho- und Metaamidobenzoesäure . . . . . . 574
*James Walker*, Die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. III. Methylierte Aminosäuren . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 600
*G. Hüfner*, Untersuchungen über die Absorption von Stickgas und Wasserstoff durch wässerige Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) . . . . . . . . 611
Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission 1907 . . . . . . . . 626
*J. J. van Laar*, Über endotherme und exotherme Dissociationsprozesse. (Mit 2 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 633

Bücherschau.

Ludwig David, Ratgeber für Anfänger im Photographieren. 33. bis 35. Auflage . . . . 640
H. Danneel, Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie. X. Jahrgang 640
Formanek, Die qualitative Spektralanalyse. 2., vermehrte Auflage . . . . . . . . . 640

## Heft 6.

Ausgegeben am 12. Februar 1907.

*Ernst Beckmann*, Über Spektrallampen. V. (Mit 7 Figuren im Text.) . . . 641
*Jaroslav Milbauer*, Oxydation des Wasserstoffs mittels Schwefelsäure. (Mit 9 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 649
*Alexander Smith* u. *C. M. Carson*, Über den amorphen Schwefel. IV. Weitere Untersuchungen der beiden Formen des flüssigen Schwefels als dynamischer Isomeren. (Mit 3 Figuren im Text.) . . . . . . . . . . 685
*Erich Lehmann*, Über Trennung von Farbstoffen durch Diffussion. . . . . . 718
*Otto Brill*, Zur Berechnung der Dampfdichten dissociierender Substanzen . . 721
*M. A. Rosanoff*, Über das Prinzip der optischen Superposition. II. . . . . 739
*J. J. van Laar*, Ist es erlaubt, aus einer gefundenen anomalen Siedepunktserhöhung einer verdünnten Lösung auf den Molekularzustand des Lösungsmittels zu schliessen? . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 752
Druckfehlerberichtigung . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 744
Autorenregister zu Bd. LIV—LVII . . . . . . . . . . . . . . . . . . 745
Sachregister zu Bd. LIV—LVII . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 754

# Über die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme[1]).

Von

**H. Schade,** Dr. med.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Dass unter dem Einfluss des Alkalis die Dextrose und manche andere Zuckerarten eine weitgehende Zersetzung erleiden, ist eine bekannte Erscheinung. Die Reaktion ist oft der Gegenstand von Untersuchungen gewesen; diese haben jedoch nur wenig befriedigende Ergebnisse gezeitigt, insofern man den Chemismus des Zuckerabbaues als das Wesentliche der Frage betrachtet. Die Zahl der aufgefundenen Produkte ist sehr gross, zudem je nach der Wahl der Bedingungen, nach der Höhe der Temperatur, nach der Dauer der Reaktionszeit, nach dem Grade der Alkaleszenz, nach der Art eventueller Zusätze usw. variierend. Es wurden, um zur Charakterisierung dieser Verhältnisse nur die hauptsächlichsten Produkte anzuführen, gefunden: Saccharumsäure, Glycinsäure, Glykonsäure, Glykolsäure, Saccharin, Glycerinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Aldehyd, Acetol, Aceton, Brenzkatechin, humusartige Substanzen und manche andern mehr. Eine Arbeit, welche in dieses Chaos von Stoffen durch eine systematische Verfolgung des Reaktionsverlaufes Ordnung hineinzubringen vermocht hat, liegt nicht vor. Ja, der Versuch einer derartigen Bearbeitung wird zur Zeit, unter andern von Rimbach und Weber[2]), welche in einer neuern Arbeit über die Drehungsabnahme der alkalischen Zuckerlösungen auf diese Fragen gedrängt wurden, für „fast aussichtslos“ erklärt. Nicht allein die Kompliziertheit der genannten Stoffe ist es, welche zu diesem Urteil veranlasst. Vor allem wird die intensive Braunfärbung, welche eine regelmässige Begleiterscheinung der im Alkali erfolgenden Zuckerzersetzung darzustellen schien, gefürchtet, da sie eine exakte quantitative Verfolgung der Reaktionen ausschliesst.

Bei Gelegenheit von Studien, die ich in möglichster Anlehnung an die im lebenden Organismus vorliegenden Verhältnisse über die kata-

[1]) Eingegangen am 26. Juli 1906.

[2]) Diese Zeitschr. **51,** 480 (1905).

lytische Beeinflussbarkeit der Zuckerzersetzung anstellte, hatte ich nun die eigenartige Beobachtung gemacht, dass der Abbau des Zuckers im Alkali bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ohne das Auftreten gefärbter Produkte vor sich ging.

Diese auffallende Erscheinung bildete den Ausgangspunkt dieser Untersuchung.

Es ist bekannt[1]), dass $H_2O_2$ auf einfache wässerige Zuckerlösungen nur äusserst langsam einwirkt. Cross, Bevan und Smith[2]) hatten ferner gefunden, dass die Dextrose, wenn man die Reaktion zwischen ihr und dem Wasserstoffsuperoxyd durch eine Spur Eisenvitriol katalytisch beschleunigt, sich unter starker Selbsterwärmung stürmisch zersetzt, und dass dabei Ameisensäure, Essigsäure, ferner nicht flüchtige Säuren, furoidähnliche Stoffe, sowie gummöse Substanzen unter Braunfärbung der Lösung gebildet werden. Über die Einwirkung des $H_2O_2$ auf den Zucker in alkalischer Lösung ist, soweit ich übersehe, in der Literatur, speziell auch in dem ausgezeichneten Sammelwerke Lippmanns[3]) keine Angabe vorhanden.

Mein Versuch war folgender:

2 g Dextrose wurden in 100 ccm $^1/_8$-norm. Sodalösung gelöst und mit 20 ccm 10%iger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Diese Mischung wurde im Thermostaten bei 39° gehalten.

Es ergab sich mit Regelmässigkeit das schon erwähnte überraschende Resultat, dass die Lösung auch bei langer Versuchsdauer (beobachtet bis zu einer Zeit von vier Wochen) sich nicht im geringsten braun oder gelb färbte, obwohl eine erhebliche Zuckerzersetzung eintrat, wie sich durch den Nachweis der Säurebildung leicht konstatieren liess. Es wurde ein gleicher Versuch, aber ohne $H_2O_2$-Zusatz angestellt; bei diesem trat jedoch in kurzer Zeit intensive Gelbfärbung ein, so dass als die Ursache der Klarhaltung die Gegenwart des $H_2O_2$ angesehen werden musste. Sodann wurde das Alkali variiert: Kaliumcarbonat, sekundäres Natriumphosphat, Kalilauge, sowie Natronlauge führten zu dem gleichen Ergebnis. Das Minimum der noch zum Farbloshalten ausreichenden Peroxydmengen liess sich nicht genau feststellen, da bei den Versuchsbedingungen eine erhebliche Selbstzersetzung des $H_2O_2$ stattfand. Es wurde nur konstatiert, dass die Lösung so lange farblos blieb, als ein Überschuss von $H_2O_2$ vorhanden war; fehlte dieses, so

[1]) Compt. rend. **87**, 1193. — Ber. d. d. chem. Ges. **22**, Ref. 145.
[2]) Compt. rend. **98**, 19.
[3]) Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten 1904.

trat Bräunung auf, sie liess sich aber in den Anfangsstadien durch erneuten Zusatz von $H_2O_2$ wieder völlig zum Verschwinden bringen.

Ausser dem absoluten Farblosbleiben erhielt ich als weiteres wichtiges Ergebnis dieses Versuches eine auffallende Einfachheit der entstandenen Produkte. Da im Verlaufe dieser Arbeit noch die genauere Analyse für diese Reaktion gegeben wird, so sei hier nur vorläufig mitgeteilt, dass in der Lösung als einzige Produkte Ameisensäure, Essigsäure und vielleicht eine minimale Spur Milchsäure gefunden wurde. Die Frage, ob daneben auch Kohlensäure entstand, blieb bei diesen Versuchen vorerst noch unbeantwortet. Besonders interessant war es aber, dass bei der Nachprüfung auf flüchtige Substanzen Acetaldehyd erhalten werden konnte. Wurde während des Versuches dauernd ein langsamer Luftstrom durch die sich zersetzende Zuckerlösung geleitet, so konnte in einer Vorlage eine leicht flüchtige Substanz aufgefangen werden, welche fuchsinschweflige Säure violett färbte, die Liebensche Jodoformreaktion gab und in Kalilauge deutlich eine gelbbraune Farbe annahm, eine Substanz, die somit als Acetaldehyd angesehen werden musste. Um sicher zu gehen, wurde aus einer grossen Zahl derartiger Versuche der flüchtige Stoff in einer und derselben Vorlage aufgefangen und hernach durch Destillation isoliert. Ich erhielt so 1—2 ccm einer flüchtigen Substanz, die in ihren Eigenschaften mit Sicherheit als Acetaldehyd erkannt werden konnte.

### Über die Ursache der Braunfärbung und die Wege zu ihrer Vermeidung.

Für die weitere Untersuchung entstand die Frage: Wo liegt die Ursache dieser Vereinfachung des chemischen Vorganges? Vielleicht war es möglich, auch für andere Versuchsbedingungen ein Farblosbleiben der Lösungen zu erreichen. In der Verfolgung dieser Angelegenheit erwiesen sich mir die Untersuchungen Framms[1], auf welche ich bei einer erneuten Durchsicht der Literatur aufmerksam wurde, von grösstem Wert. Dieser Autor hatte bereits 1896 eine ähnliche Beobachtung gemacht, über die er folgendermassen berichtet: „Diese Gelbfärbung ist durchaus nichts Wesentliches bei der Alkaliwirkung. Es bleibt dieselbe vielmehr vollkommen aus, wenn den alkalischen Zuckerlösungen fortwährend Sauerstoff zugeführt wird. Es genügt hierzu, mittels einer gleichmässig funktionierenden Wasserstrahlpumpe einen kräftigen Luftstrom durch die Zuckeralkalimischung zu saugen." (S. 577.) Ich wie-

[1]) Pflügers Archiv **64**, 575.

derholte den von Framm angegebenen Versuch und konnte mit Leichtigkeit auf die beschriebene Art die alkalischen Zuckerlösungen dauernd farblos erhalten. Auch die von Framm gegebene Erklärung, die Zurückführung auf eine Oxydierung, befand sich mit meiner Beobachtung in vollem Einklang. Besonders aber erschien der von Framm erhobene Befund, dass bei Durchleitung von $H_2$ statt von Luft der Erfolg ausblieb, keinen Zweifel an der Richtigkeit der Erklärung zu lassen.

Bei der weitern Untersuchung fand ich jedoch, dass noch eine ältere Angabe über das Farbloshalten alkalischer Zuckerlösungen vorlag. Schon Duclaux[1]) hatte die Beobachtung gemacht, dass „avec l'ammoniaque la liqueur (Zuckerlösung, monatelang bei Zimmertemperatur gehalten) reste limpide et incolore," während gleiche Proben mit fixen Alkalien die Braunfärbung ergaben.

War schon dieser Umstand der Wirkung des Ammoniaks gegenüber den andern Alkalien bei der von Framm gegebenen Erklärung des Farblosbleibens auffallend, so versagte dieselbe vollkommen gegenüber einem weitern, ebenfalls von Duclaux[2]) gemachten Befund. Dieser Autor mass die Absorption des Sauerstoffes durch alkalische Zuckerlösungen und fand — im direkten Gegensatz zur Frammschen Annahme —, dass während die Absorption bei den andern Alkalien eine beträchtliche war, sie gerade bei ammoniakhaltigen Flüssigkeiten fehlte.

Dieser Widerspruch gab die Veranlassung zu einer eingehenden Prüfung. Das Resultat derselben war, dass die bei der Zersetzung alkalischer Zuckerlösungen auftretende Gelb- und Braunfärbung als die Folge einer Aldehydverharzung erkannt wurde.

Zunächst gelang es mir zu zeigen, dass der Acetaldehyd als ein regelmässiges Produkt bei der Zuckerzersetzung im Alkali gebildet wird. In den Durchlüftungsversuchen hatte bereits Framm den Acetaldehyd mit Regelmässigkeit auffinden können. Meine Nachprüfung führte zu einer Bestätigung: auch ich erhielt in einer mit Kalilauge gefüllten Vorlage einen leicht flüchtigen Stoff, der beim Erwärmen sich in Kalilauge gelb färbte, der mit der Liebenschen Probe deutliche Jodoformkristalle entstehen liess, einen Silberspiegel lieferte und ebenfalls die Fuchsinschwefligsäurereaktion gab. Bei dem oben von mir mit dem Hydroperoxydzusatz angestellten Versuch hatte ich (siehe dort) gleichfalls den Nachweis des Entstehens von Aldehyd erbracht. Aber ganz

[1]) Compt. rend. **103**, 882.

[2]) Compt. rend. **103**, 881; **104**, 294. — Zeitschr. des Vereins d. d. Zuckerindustrie **37**, 335.

allgemein liess sich bei Versuchen, in denen der Zucker in alkalischen Lösungen bei etwa 40—60° der bekannten unter Braunfärbung vor sich gehenden Zersetzung überlassen wurde, bei Zuhilfenahme einer gelinden Durchlüftung, ohne dass der Vorgang der Zersetzung sonst merklich beeinflusst wurde, in der abgesogenen Luft regelmässig der qualitative Nachweis des Acetaldehyds erbringen. Dass diese Substanz jedoch sich so selten unter den von frühern Autoren beobachteten Produkten genannt findet[1]), kann nicht Wunder nehmen. Jene Versuche sind eben zumeist bei wesentlich höherer Temperatur (Kochhitze) angestellt, zudem ist auf die Gewinnung flüchtiger Substanzen so gut wie nie ein besonderer Wert gelegt worden.

Dass nun der von mir als regelmässiges Produkt erkannte Acetaldehyd an dem Auftreten der Gelb- und Braunfärbung der Zuckerlösungen ursächlich beteiligt ist, ergibt sich aus der hier folgenden Zusammenstellung meiner Beobachtungen über die verschiedenen Wege, auf denen sich die Bildung der gefärbten Zersetzungsprodukte des Zuckers vermeiden lässt. Die Bedingungen, unter denen die Verharzung des Acetaldehyds in alkalischer Lösung ausbleibt, haben ganz allgemein auch für Zuckerlösungen den Erfolg der Farbloshaltung. In ihrer Gesamtheit charakterisieren sie sich in unverkennbarer Weise als spezifische Aldehydreaktionen und sind somit für die gegebene Auffassung beweisend. Denn genau wie bei einer alkalischen Acetaldehydlösung (deren Verhalten in Parallelversuchen kontrolliert wurde), konnte ich auch bei den alkalischen Zuckerlösungen auf den verschiedenartigen nachstehenden Wegen die Bildung gefärbter Produkte vermeiden, ja sogar, falls solche in Spuren am Beginn der Versuche bereits vorhanden waren, sie wieder entfärben:

1. beim Arbeiten unter stark vermindertem Druck, wobei der Aldehyd aus der Lösung entwich.

2a. mittels sehr energischer Durchpressung von Luft, von Wasserstoff und von sauerstofffreiem Stickstoff. Es sei bemerkt, dass diese Methode, da sie zur erfolgreichen Durchführung einen enormen Gasverbrauch bedingt, praktisch keine Bedeutung besitzt. Sie wurde von mir aus theoretischem Interesse herangezogen und führte zu dem Ergebnis, dass sich entgegen der Angabe Framms, der für seine relativ konzentrierten Lösungen anscheinend keine hinreichende Durchströmungsgeschwindigkeit erhielt, auch auf diesem Weg eine deutliche farbloshaltende Wirkung beobachten liess.

---

[1]) Es sei daran erinnert, dass der Acetaldehyd von Völckel (Lieb. Ann. 87, 303) als ein regelmässiges Produkt bei der trocknen Destillation erhalten wurde.

2b. mittels Durchsaugung von Luft und von Stickstoff. Da hier eine Kombination der beiden erstgenannten Methoden vorliegt, so erklärt sich, dass die erforderliche Durchströmungsenergie bei dieser Versuchsanordnung geringer als bei der Durchpressung gewählt werden kann. Es erwies sich als durchaus genügend, wenn pro Minute etwa 1 Liter Luft in drei feinen Strahlen durchgesogen wurde. Bei der Verwendung von Luft als durchströmendem Stoff kommt ausserdem noch in Betracht, dass zunehmend mit steigender Temperatur eine geringe oxydierende Wirkung einsetzt (vgl. 3).

3. durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie z. B. $H_2O_2$ (Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure, eventuell auch zu Kohlensäure; siehe unten) und Ozon[1]).

4. durch Zusatz von $NH_3$, Natriumbisulfit, Cyankalium, das heisst von Substanzen, welche den Aldehyd in der Lösung binden.

Allen diesen Methoden ist das angegebene Ziel, die Farbloshaltung der Zuckerlösungen, gemeinsam; in ihren nähern Bedingungen bestehen jedoch wesentliche Verschiedenheiten; aber gerade diese sind für den jedesmaligen Vorgang charakteristisch und können als eine weitere Bestätigung der gegebenen Erklärung dienen. Von der Durchpressungsmethode ist die Grenze der praktischen Verwertbarkeit schon oben angegeben. Nicht viel günstiger liegt dieselbe beim Arbeiten unter vermindertem Druck. Sehr brauchbar ist dagegen die Frammsche Methode; aber auch sie hat ihre Grenzen. Wie bei den beiden genannten Methoden, tritt auch hier bei steigender Temperatur und zunehmender Konzentration des Zuckers und des Alkalis ein Punkt ein, wo die forcierteste Lüftung den Aldehyd nicht mehr schnell genug aus der Lösung fortschaffen kann, um eine Harzbildung zu verhüten. Genauere Grenzen sind nicht festgestellt. Es sei nur auf das Frammsche Beispiel verwiesen, „dass in einer Mischung von 100 ccm 1% Glykoselösung mit 20 ccm 50% Natronlauge die in Frage kommende Temperatur etwa bei 45° liegt“[2]). Ohne wesentliche Beschränkung anwendbar scheint dagegen die Methode der Oxydierung zu sein; hier ist es die einzige Vorbedingung, dass stets für das Vorhandensein einer genügenden Menge eines geeigneten Oxydationsmittels Sorge getragen wird. Besonders charakteristisch sind aber die nähern Bedingungen der unter

[1]) Obwohl hier der oxydierende Einfluss ein grösserer ist, so glaube ich doch, dass die schon von Gorup-Besanez (Lieb. Ann. **125**, 211) gemachte Beobachtung, dass alkalische Zuckerlösungen durch Ozon glatt in Ameisensäure und Kohlensäure übergeführt werden, hier in Parallele setzen zu dürfen.

[2]) Loc. cit. S. 577.

4. angeführten Methoden. Die chemische Bindung zwischen dem Ammoniak und dem Sulfit einerseits und dem Acetaldehyd anderseits ist nur locker, und wird es zunehmend mehr bei steigender Temperatur. Es ist daher bezeichnend, dass Duclaux die Klarhaltung durch Ammoniak bei Zimmertemperatur beobachtete, während andere Autoren[1]), die zu ihren Versuchen höhere Temperaturen verwandten, Braunfärbungen eintreten sahen. Ähnlich verhalten sich die andern der genannten Mittel. So ist das Sulfit, wie ich in zahlreichen, selbst monatelangen Versuchen beobachten konnte, ein Mittel, welches bei Temperaturen von 20—40° die Zuckerlösungen dauernd absolut farblos zu erhalten vermag. Aber es ist wichtig und charakteristisch zugleich, dass sowohl eine zu hohe Temperatur als auch zu starkes Alkali das Bindungsvermögen beeinträchtigt, resp. aufhebt. Kochende Lösungen oder solche mit konzentrierter Kalilauge wurden mit oder ohne Zusatz von Sulfit in der bekannten Weise gefärbt. Anders aber war die Wirkung des Zusatzes von Cyankalium. Ohne dass hier die Bedingungen näher festgelegt wurden, habe ich konstatiert, dass eine Lösung von 1 g Dextrose in $^1/_1$-norm. Sodalösung bei langsamem Erwärmen auf 70° erheblich später und auch weniger sich bräunte als die zusatzfreie Zuckersodalösung, und dass sie, wenn die Färbung nur bis zum Gelb geführt war, bei nachherigem Stehen unter dem Einfluss des Cyankaliums wieder völlig farblos wurde. Auch bei höherer Alkalikonzentration (z. B. 3% *NaOH*, 1% Zucker) und Zimmertemperatur trat ein sehr deutlicher Unterschied auf: nach einem Tage war die Lösung ohne Zusatz intensiv gelb, diejenige mit Cyankalium hatte einen nur minimalen Anflug einer Färbung; dieser nahm in den nächsten Tagen zwar noch etwas zu, war aber stets erheblich geringer als im Kontrollglas; nach 14 Tagen war jedoch die Cyankaliumzuckerlösung wieder völlig klar und farblos, die Kontrolle tief braunrot.

Die in diesen Untersuchungen gewonnenen Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Die Gelb- und Braunfärbung alkalischer Zuckerlösungen ist bedingt durch die Anwesenheit des regelmässig als Zersetzungsprodukt auftretenden Acetaldehyds. Der Vorgang selber besteht in einer Aldehydverharzung, einem Prozess, bei welchem wegen der eigenartig tiefen Braunfärbung, die von der des reinen Acetaldehydharzes etwas abweicht[2]), eine Mit-

[1]) z. B. Compt. rend. **52, 244; 48,** 385 (Thénard).

[2]) Es sei bemerkt, dass die Acetaldehydverharzung, wie ich in gelegentlichen Versuchen an alkalischen (*KOH*)-Lösungen von Ammoniumacetat, Natriumformiat

beteiligung anderer in der Zuckerlösung vorhandener Stoffe wahrscheinlich ist.

Es lassen sich Vorkehrungen treffen, diese Verharzung zu verhüten; sodann geht die Zersetzung des Zuckers unter dem Einfluss des Alkalis ohne jede Bildung von gefärbten Substanzen vor sich, und die Lösungen bleiben dauernd absolut farblos und klar.

### Über die Produkte der Zuckerzersetzung bei Farbloshaltung der Lösungen.

Nachdem mittels der soeben beschriebenen Massnahmen eine Ausschaltung der in der Braunfärbung sich kund gebenden komplizierten Zersetzungen gelungen war, musste eine Untersuchung auf die in den farblosen und wasserklaren Lösungen sich findenden Abbaustoffe des Zuckers ein erhöhtes Interesse erhalten. Zumal da das die Braunfärbung verursachende Agens einen so labilen Stoff wie den Aldehyd darstellte, so stand zu hoffen, dass durch das Wegfangen dieser Substanz der gesamte Zersetzungsvorgang eine vereinfachte Form annehmen würde. Dem schien zunächst der Befund zu entsprechen, den ich bei dem obigen $H_2O_2$-Versuch erhalten hatte, wo sich abgesehen von etwa gebildeter Kohlensäure nichts weiter als Ameisensäure, Essigsäure, resp. Aldehyd und vielleicht eine Spur Milchsäure nachweisen liess.

Durch seine Einfachheit noch auffallender war aber das Resultat, welches Framm für die von ihm bei der Durchlüftung gefundenen Produkte angab. Nach ihm war aus dem Zucker (Dextrose, Fruktose, Galaktose), falls man von den winzigen, nicht mehr analysierbaren Spuren einer eventuellen Oxysäure absieht, nichts anderes als Ameisensäure und Acetaldehyd entstanden. Der Acetaldehyd war von Framm trotz Verwendung geeigneter Vorlagen nur in Spuren nachgewiesen worden. Die Menge der Säure betrug nach diesem Autor, berechnet auf Mole der verschwindenden Dextrose, annähernd 2 : 1, so dass aus einem Mol Zucker etwa zwei Mole Ameisensäure entstanden sein mussten. Da aber die für die Säuremengen erhaltenen Resultate in einer die möglichen Fehlergrenzen übersteigenden Weise Schwankungen (Werte stets höher als den zwei Molen entsprach) aufwiesen, so sah sich Framm nicht in der Lage, aus seinen Beobachtungen über den Vorgang der

---

und Acetaldehyd beobachten konnte, auch ohne Anwesenheit von sich zersetzendem Zucker einen Farbenton anzunehmen vermag, der durchaus dem einer Zucker-Alkalilösung entspricht.

Zersetzung des Zuckers Schlüsse zu ziehen. Er selbst sagt: „Die Art der Zersetzung ist also nicht gleichmässig. Die Ursachen der Unregelmässigkeit aufzufinden, ist leider nicht gelungen"[1]. „Irgend welchen Aufschluss über die Art der Zersetzung geben diese Zahlen auch hier durchaus nicht"[2].

Für mich entstand zunächst die Aufgabe, diese Frammschen Angaben welche, soweit mir bekannt, in den elf Jahren ihres Bestehens von keiner Seite einer Kontrolle unterzogen wurden, auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen. Dass der Effekt des völligen Farblosbleibens bei Verwendung der Lüftung innerhalb der in der Methode liegenden Temperatur- und Konzentrationsgrenzen (siehe oben) dauernd eintritt, wurde bereits in den obigen Versuchen bestätigt gefunden. Nun galt es die Kontrolle der qualitativen und quantitativen Analyse. Der Gang dieser Untersuchung sei wegen der Wichtigkeit des Resultates im einzelnen angegeben. Es wurden, um grössere Mengen zur Untersuchung zu erhalten, gleichzeitig mehrere Versuche der folgenden Art angesetzt:

2 g kristallinische Dextrose (Kahlbaum) wurden mit 4 g Kali in 200 ccm Wasser gelöst, diese Lösung in einen Thermostaten von 40° gebracht und derartig mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, dass aus einem in eine Kapillare auslaufenden Glasrohr ein kräftiger Luftstrom die Lösung passierte. Die Menge der durchgehenden Luft betrug nach ungefährer Messung pro Minute 1 Liter, die Druckverminderung in der Versuchsflasche bemass sich auf 80—100 mm Quecksilber. Durch Vorlegen einer Flasche mit Sublimatlösung und einer zweiten mit Wasser, sowie eines dichten Wattefilters wurde für die Reinhaltung der Durchströmungsluft Sorge getragen.

Gleichzeitig wurde ein Kontrollgefäss mit einer gleichen Lösung ohne die Lüftung in den Thermostaten gebracht. Diese war schon am nächsten Tage dunkel braunrot; die durchlüfteten Mischungen blieben dauernd ohne jede Spur von Färbung, farblos wie reines Wasser.

Von Zeit zu Zeit wurden Stichproben entnommen, um den Gehalt an Zucker zu kontrollieren. Am achten Tage fand sich nur noch ein Zuckerrest vor, der nach der Allihnschen Methode[3] bestimmt auf die Gesamtmenge der Flüssigkeit von 200 ccm berechnet 0,088 g betrug. Da von einem solchen Anteil kein wesentlicher Fehler für die Analyse mehr zu befürchten war, wurden die Versuche abgebrochen und die Lösungen zur Analyse benutzt.

---

[1] Loc. cit. S. 591.

[2] Loc. cit. S. 596.

[3] Journ. f. prakt. Chemie (2) **22**, 56.

Zunächst nahm ich (z. T. im Anschluss an den von Framm angegebenen Gang der Analyse) eine systematische Nachprüfung auf alle bislang in alkalischen (fixes Alkali und alkalische Salze) Zuckerlösungen angetroffenen Säuren vor. Als solche werden, wie ich aus den Befunden der frühern Autoren zusammenstellen konnte, die folgenden genannt: Saccharumsäure, Glycinsäure, Glycerinsäure, Glykonsäure, Glykolsäure, Weinsäure, Tartronsäure, Mesoxalsäure, Melassinsäure, Saccharin, Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Zunächst konnte festgestellt werden, dass in den absolut klaren und farblosen Lösungen weder *Ca*-Ionen, noch *Ba*-Ionen eine Fällung hervorriefen, ebenso wenig aber Strontiumsalz und Bleiessig (in verdünnter Lösung). Da ferner auch Eisenchlorid in schwachsaurer Lösung keine Spur einer Violettfärbung (Glycinsäure!) gab, so waren hierdurch schon die meisten der aufgeführten Säuren ausgeschlossen. Es blieben noch übrig: Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Zur Prüfung auf Milchsäure wurde ein Teil der Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit dem gleichen Volumen Äther achtmal ausgeschüttelt, der Äther sodann abdestilliert. Es hinterblieb eine minimale Spur einer Säure, die mit dem Uffelmannschen Reagens (Eisenchlorid + Phenol) geringe, aber deutliche gelbgrüne Verfärbung hervorrief. Um weitere Proben zu machen, genügten die zu erhaltenden Mengen nicht; vor allem gelang es nicht, aus ihr das charakteristische Zinksalz zu erhalten.

Eine andere Portion der Versuchslösung wurde, nachdem die vorhandene Kalilauge mittels Durchleiten von Kohlensäure in Carbonat übergeführt war, auf dem Wasserbade eingeengt. Sodann wurde sie mit Phosphorsäure leicht angesäuert und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das so erhaltene Destillat reagierte sauer. Nach der Neutralisierung wurde von demselben Sublimat bei mässigem Erwärmen zu Kalomel reduziert. Mit feingeschlämmtem Bleicarbonat erhitzt, lieferte diese destillierte Flüssigkeit ein kristallisierendes Salz, welches als ameisensaures Blei identifiziert werden konnte.

Es sei hier bemerkt, dass die gefundene Ameisensäure nicht etwa aus der noch vorhandenen Glykose nachträglich unter dem Einfluss der Phosphorsäure gebildet sein konnte. Einmal war die Menge des noch in der Lösung befindlichen Zuckers an sich nicht zur Bildung der überdestillierten Säure ausreichend; sodann wurde aber in genauem Anschluss an die Frammsche Analyse durch einen Kontrollversuch für die angewandten Bedingungen gezeigt, dass sie selbst bei Anwesenheit einer erheblichen Menge Zuckers keine Ameisensäure entstehen liessen.

Die qualitative Untersuchung auf Essigsäure führte nicht zu einem so bestimmten Ergebnis: Zwar war weder in dem aus der sauren Lösung erhaltenen Destillat, noch in dem durch Eindampfen erhaltenen Rückstand der alkalischen Flüssigkeit Essigsäure aufzufinden. Aber bei der schwierigen Analysierbarkeit dieser Säure konnte dieses Ergebnis nicht mehr besagen, als dass keine erheblichern Mengen an Essigsäure gebildet waren; Spuren derselben festzustellen oder auszuschliessen, konnte auf diesem Wege nicht erwartet werden.

Als letzte noch mögliche Säure verblieb schliesslich die Kohlensäure. Aber auch auf diese Säure hatte schon Framm eine sehr exakte Prüfung[1]) angestellt und durch deren Ergebnis das Entstehen von Kohlensäure aus der Dextrose für seine Durchlüftungsversuche ausschliessen können. Da diese Frammsche Untersuchung noch des weitern durch eine Beobachtung von Nencki und Sieber[2]), welche alkalische Dextroselösungen bei 40° der Einwirkung des reinen Sauerstoffes überliessen und sodann auf die gleiche Säure untersuchten, ein Bestätigung erfuhr, so habe ich in diesem Punkte eine weitere Kontrolle meinerseits für nicht erforderlich erachtet.

Dass daneben Acetaldehyd in der alkalischen Vorlage als regelmässiges Produkt aufgefangen werden konnte, wurde schon oben des Nähern ausgeführt, bedarf daher keiner erneuten Besprechung.

Es hatte somit die Nachprüfung der qualitativen Analyse zu einer vollen Bestätigung der Frammschen Angaben geführt: sah man ab von der winzigen Spur der vermutlich als Milchsäure anzusprechenden Säure, und liess man das Vorhandensein, resp. Nichtvorhandensein einer geringen Menge von Essigsäure offen, so waren als einzige Produkte aus dem Zucker (die hier von mir gemachten Angaben beziehen sich auf die Dextrose; sie wurden aber von mir gleichfalls bei der Fruktose nachgeprüft) nur Acetaldehyd und Ameisensäure erhalten worden.

Innerhalb der hier gegebenen Beschränkung war es daher berechtigt, nach dem Vorgange von Framm die quantitative Bestimmung der Ameisensäure durch einfache Titration der zu untersuchenden Zuckerlösung vorzunehmen. Die auf diese Weise von Framm erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

Für 64·375 mg verschwindender Dextrose wurden erhalten 36·07 mg Ameisensäure
„ 79·00 „ „ „ „ „ 42·48 „ „
„ 65·05 „ „ „ „ „ 40·11 „ „

Mithin für 1 Mol zersetzten Zuckers 2,19, resp. 2,10, resp. 2,37 Mole Säure:

[1]) Loc. cit. S. 589 und 590.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **26**, 4.

Zwei Kontrollversuche, welche ich mit Lösungen von der gleichen Art anstellte, wie sie von mir oben bei der qualitativen Analyse angegeben worden sind, ergaben in guter Übereinstimmung:

Für 1·828 g zersetzter Dextrose[1]) wurden erhalten 1·040 g Säure
„ 1·912 g „ „ „ „ 1·084 g „

Es entsprach also 1 Mol Zucker 2,22, resp. 2,17 Mole Säure.

Dieser Befund zusammen mit dem Nachweis, dass der Aldehyd und die Ameisensäure neben den durchaus zurücktretenden Spuren eventueller anderer Stoffe die einzigen Produkte waren, legte es nahe, die folgende einfache Gleichung für die vorliegende Reaktion zu vermuten:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,(CH_3CHO + HCOOH).$$

Dextrose = 2 (Acetaldehyd + Ameisensäure).

Allerdings waren die für die Säure erhaltenen Werte, falls sie auf Ameisensäure allein zu beziehen waren, um etwa 5—15 % zu hoch gefunden worden. Es konnte aber gezeigt werden, dass dieses Plus an Säure (2,37; 2,22; 2,19; 2,17; 2,10 statt 2,00) einem Betrag entprach, den die Oxydierung der von dieser Gleichung theoretisch geforderten Acetaldehydmenge ausmachte.

1,03 g Acetaldehyd (entsprechend den 2 g Dextrose; siehe oben) wurde mit 4 g Kali in 200 ccm Wasser gelöst und bei 40° genau wie oben acht Tage gelüftet. Zwei Parallelversuche dieser Art ergaben die Bildung einer Menge von Essigsäure, welche in dem einen Fall 2,50 ccm $^1/_{10}$-norm. Säure, im zweiten Versuch 2,05 ccm einer solchen gleichkam.

Nach Anbringung der hier ermittelten mittlern Korrekturgrösse ergab sich folgendes Zahlenverhältnis:

1·828 g zersetzter Dextrose entspricht 0·939 g Säure (Ameisensäure)
1·912 g „ „ „ 0·984 g „ „

Es entsprach nunmehr 1 Mol Zucker 2·04, resp. 2·01 Mol Säure.

Zu dem gleichen Ergebnis führte die getrennte Analyse der beiden Säuren, wie sie in dem unten folgenden Versuch mit der Fruktose durchgeführt wurde.

Es war somit festgestellt, dass die Ameisensäure in einer Menge gebildet wurde, die zum Zucker in einem Molenverhältnis von 2 : 1 stand. Die von Framm gefundene „Unregelmässigkeit der Zersetzung“ war darauf zurückgeführt, dass sich zu dieser quantitativ durchaus regelmässig verlaufenden Ameisensäurebildung eine von den jeweiligen Bedingungen (Temperatur usw.) abhängige Essigsäurebildung (durch Oxydation aus dem Aldehyd) addierte.

---

[1]) Bestimmt nach der Methode von Allihn (vergl. oben).

Die weitere Analyse hatte die Mengenbestimmung des Acetaldehyds zur Aufgabe.

In den Durchlüftungsversuchen ist es mir nun ebensowenig wie Framm gelungen, befriedigende Resultate zu erhalten. Die Geschwindigkeit der Durchlüftung und damit das Gesamtquantum der durchgesogenen Luft (in 8 Tagen = 60.24.8.1 Liter = 11520 Liter) ist zu gross, um das quantitative Auffangen eines so flüchtigen und verhältnismässig langsam reagierenden Stoff, wie des Aldehyds, in einer Vorlage zu gestatten[1]. Was diese Versuchsanordnung mir ermöglicht hat, ist nur der oben gegebene sichere qualitative Nachweis dieser Substanz. Einen ähnlichen Befund, aber immerhin eine etwas bessere Ausbeute an Aldehyd erhielt ich, als ich die energische Lüftung, um die Farbloshaltung zu erreichen, durch einen geringen Zusatz von $H_2O_2$ ersetzte. Wurde eine derartige Mischung bei etwa 30° langsam unter Saugdruck gelüftet, so konnte (siehe oben) aus einer grössern Reihe von Versuchen insgesamt eine Aldehydmenge von 1—2 ccm erhalten werden.

Weil mir nun das unter diesen Bedingungen erfolgende Auftreten des Acetaldehyds eine weitgehende Ähnlichkeit dieses Vorganges mit demjenigen der einfachen Lüftung wahrscheinlich zu machen schien und zugleich eine Aussicht zur quantitativen Bestimmung des Aldehyds eröffnete, so habe ich die Reaktion der Zuckerzersetzung im Alkali bei $H_2O_2$-Gegenwart näher untersucht. Es zeigte sich, dass, falls man die Reaktion bei niedriger Temperatur (15—18°) vor sich gehen liess und dafür sorgte, stets nur einen geringen Gehalt von $H_2O_2$ in der Lösung zu haben[2], der Vorgang im wesentlichen in derselben Weise ablief, wie bei der Durchlüftung. Denn auch so entstand Ameisensäure in einem Molenverhältnis zum Zucker von 2 : 1; auch hier wurde, wie eine Kontrolle mit gleichzeitiger Durchlüftung ergab, primär Aldehyd ge-

[1]) Es soll hiermit nur gesagt sein, dass es mir mit den üblichen Methoden nicht gelungen ist, auf diesem Wege zum Ziele zu kommen. Ich möchte bemerken, dass Herr Freundlich im hiesigen Institut diese Untersuchung fortzusetzen beabsichtigt, um auch am Aldehyd als solchen den sehr wünschenswert erscheinenden Mengennachweis zu erbringen.

[2]) Die Innehaltung dieser Bedingungen hat sich als notwendig herausgestellt, da bei höhern Temperaturen der sich bildende Aldehyd durch Verflüchtigung der Oxydierung zum Teil entgeht (bei 50° wurden z. B. auf ein Mol zersetzten Zuckers nur 2·8 Mole Säure erhalten), und da ferner bei gleichzeitiger Einwirkung von Wärme und konzentriertem $H_2O_2$ eine tiefergreifende Zersetzung unter reichlicher Kohlensäurebildung (neben Ameisensäure) Platz zu greifen scheint (Beispiel: 200 ccm 1% Zucker und 2% $NaOH$ mit Zusatz von 40 ccm 30% $H_2O_2$ bei 50° (vgl. auch Reaktion zwischen Dextrose und Ozon in alkalischer Lösung: Gorup-Besanez, l. c.).

bildet, nur fand unter der Einwirkung des Hydroperoxyds dessen weitere Umbildung in Essigsäure statt. Falls daher der Vorgang der Zuckerzersetzung der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2(CH_3CHO + HCOOH)$ entsprach, so mussten bei dieser durch sekundäre Oxydierung abgeänderten Reaktion für 1 Mol Zucker 2 Mole Ameisensäure + 2 Mole Essigsäure = 4 Mole Gesamtsäure entstehen. Diese Vermutung wurde durch das Experiment bestätigt gefunden:

2 g Fruktose[1]) (aus Inulin; Kahlbaum) wurden in 200 ccm 2%iger Natronlauge gelöst und nach einem Wasserstoffsuperoxydzusatz bei Zimmertemperatur (15—18°), vor Sonnenlicht geschützt, der Zersetzung überlassen. Der Anfangszusatz an $H_2O_2$ betrug 20 ccm einer 3%igen Lösung; wenn sich eine Andeutung einer Gelbfärbung der Zuckerlösung einzustellen begann (zuerst nach acht Stunden), wurden erneut 10, resp. 5 ccm der $H_2O_2$-Lösung zugegeben; insgesamt waren 50 ccm erforderlich. Auf diese Weise liess sich in dem verschlossenen Gefäss die Zersetzung derartig leiten, dass die Lösung bis auf die zu den Zusatzzeiten beobachtete, nach dem Zusatz aber schnell wieder verschwindende Andeutung der Gelbfärbung dauernd farblos verblieb.

Nach 142 Stunden wurde der Versuch abgebrochen; die Menge der Lösung betrug 250 ccm. In 25 ccm derselben war, nach der Allihnschen Methode bestimmt, noch 0·020 g Fruktose vorhanden. Es hatten sich demnach insgesamt zersetzt: 1·80 g Fruktose. An Säure hatte sich gebildet = 39·62 ccm $^1/_1$-norm. Säure. Es entsprachen somit 1 Mol zersetzten Zuckers 3·96 Mole Säure. — Ein zweiter gleicher Versuch ergab in befriedigender Übereinstimmung 1 : 4·05.

Zur nähern Analysierung dieser Gesamtsäure wurde sodann nach dem Verfahren von Scala[2]), dessen Zuverlässigkeit durch Vorversuche kontrolliert wurde, das Reduktionsvermögen gegenüber dem Sublimat bestimmt. 10 ccm der Lösung lieferten 0·457 g Kalomel; auf Ameisensäure allein bezogen = 0·047 g Ameisensäure; das wären etwa 2·5 Mole dieser Säure auf 1 Mol Zucker. Da aber neben der Ameisensäure auch noch der Fruktoserest der Lösung als reduzierende Substanz zu berücksichtigen war, so wurde durch weitere Versuche festgestellt, wieviel Ameisensäure vorhanden sein musste, um neben dieser Fruktosemenge

---

[1]) Zu diesem Versuch wurde Fruktose genommen, da sie wegen ihrer erheblich schnellern Zersetzung im Alkali unter den Versuchsbedingungen geeigneter erschien. Dass die Art ihrer Zersetzung bei den Lüftungsversuchen durchaus die gleiche ist wie bei der Dextrose, hat schon Framm nachgewiesen und ist (siehe oben) von mir bestätigt worden.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, 346 vgl. auch **38**, 677.

(0·199 g in 250 ccm) die hier beobachtete Reduktionswirkung hervorzubringen. Wurde zu einer Fruktoselösung von 0·199 g in 250 ccm Wasser noch 1·760 g ameisensaures Natrium (Merck) zugesetzt, so brachten 10 ccm dieser Lösung bei der obigen Behandlung mit Sublimat 0·452 g Kalomel (in der Zuckerlösung oben gefunden 0·457 g). Da nun 1·760 g ameisensaures Natrium = 0·943 g Ameisensäure ist, so ergibt sich hieraus bei der Umrechnung ein Molenverhältnis von 2·05 : 1. Die Ameisensäure entsteht somit in der gleichen Menge wie bei den Durchlüftungsversuchen, in einem Molenverhältnis zum Zucker von 2 : 1.

1 Mol Zucker gibt 4 Mole Gesamtsäure,
davon 2 Mole Ameisensäure.

Es bleiben 2 Mole anderer Säure.

Da der Acetaldehyd unter den gleichen Bedingungen, d. h. in 2%iger Natronlauge mit entsprechendem Wasserstoffsuperoxydzusatz bei Zimmertemperatur, wie leicht festgestellt werden konnte, Essigsäure lieferte, und da ferner in der obigen Fruktoselösung, wie eine spezielle Nachprüfung[1]) ergab, praktisch so gut wie keine Kohlensäure gebildet war, so war es wahrscheinlich, dass die 2 Mole der Restsäure aus Essigsäure bestanden. Der Nachweis derselben wurde in der folgenden Weise erbracht: Zunächst wurde festgestellt, dass, wenn nach dem Verfahren von D. S. Macnair[2]) durch ein Schwefelsäure—Chromsäuregemisch die Ameisensäure zerstört war, noch eine erhebliche Menge einer flüchtigen Säure, welche nicht reduzierte, zu erhalten war. Ferner konnte aus dem Rückstand, der beim Eindampfen der obigen Fruktoselösung nach der völligen Zersetzung des Zuckers eine rein weisse Masse[3]) darstellte, durch Alkohol ein Auszug erhalten werden, der nach

[1]) Es wurde eine der oben beschriebenen gleiche alkalische Fruktoselösung mit 20 ccm 3%igem $H_2O_2$ unter sorgfältigem Ausschluss von Kohlensäure wie oben der Zersetzung überlassen und während der Dauer des Versuchs nach und nach weitere 30 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung zugegeben. Nach acht Tagen, wo der Zucker praktisch als zersetzt angenommen werden konnte, wurde mit Salzsäure angesäuert und die beim Aufkochen entweichende Kohlensäure in einer Barytvorlage aufgefangen. Es trat eine mässige Trübung in derselben ein. Zur Kontrolle wurde sodann in ein zweites ebensolches Barytwassergefäss diejenige Kohlensäuremenge eingeleitet, die unter den gleichen Bedingungen 0·1 g Soda entsprach. Die hierbei auftretende, ungleich viel intensivere Trübung (Bodensatz nachher etwa zehnmal mehr) liess deutlich erkennen, dass bei der obigen Fruktosezersetzung die Kohlensäurebildung nur in einer Menge erfolgt sein konnte, welche für die vorliegende Untersuchung nicht in Betracht zu kommen vermochte.

[2]) Vgl. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 398.

[3]) Auch wenn noch ein geringer Zuckerrest vorhanden ist, gelingt es dadurch, dass während des Verdampfens auf dem Wasserbade zu der sich gelbfärbenden Lö-

erneutem Eindampfen beim Ansäuern mit Schwefelsäure deutlich Essigsäuregeruch erkennen liess, mit Silbernitrat ein schwer lösliches Salz lieferte und ausgesprochene Kakodylreaktion gab.

Durch die vorstehenden Versuche ist bewiesen:

1. dass sich beim Zerfall des Zuckers im Alkali sowohl bei der Farbloshaltung durch die Lüftung, als auch durch $H_2O_2$ (unter den obigen Bedingungen) auf 1 Mol zersetzten Zuckers 2 Mole Ameisensäure bilden.

2. dass neben dieser Säure für beide Versuchsarten Acetaldehyd gebildet wird. Während dieser bei der Durchlüftungsmethode sich als solcher verflüchtigt, bleibt er bei dem obigen Fruktose-$H_2O_2$-Versuch in der Lösung und wird zu Essigsäure oxydiert. Wie die auf diesem Umwege durchgeführte Mengenbestimmung ergibt, entsteht auch der Acetaldehyd in einem Molenverhältnis zum Zucker von 2:1.

3. dass speziell unter der Einwirkung der Durchlüftung neben den genannten Produkten anderweitige Stoffe, wie z. B. die Milchsäure, nur in derartig minimaler Menge gebildet werden, dass sie für die Gesamtformulierung des Vorganges nicht in Betracht kommen können.

Der Vorgang der Zuckerzersetzung entspricht somit der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2(CH_3CHO + HCOOH)$$

Dextrose, Fruktose = 2(Acetaldehyd + Ameisensäure).

Diese Zersetzungsart ist nicht auf diese beiden Zucker, die Dextrose und die Fruktose, beschränkt. Nach **Framm** liefert ebenfalls die Galaktose bei der Durchlüftung die gleichen Produkte; ich habe noch die Mannose untersucht: auch sie zersetzt sich bei dieser Bedingung unter Farblosbleiben und anscheinend auch unter fast alleinigem Entstehen von Aldehyd und Ameisensäure.

Der Unterschied der Geschwindigkeiten, mit denen der Zerfall im Alkali sich bei der Dextrose und der Fruktose bei Luftabschluss vollzieht, ergibt sich nach Framm[1]) aus der folgenden Tabelle.

| | Zu Anfang | Nach 43 Stunden | Nach 116 Stunden |
|---|---|---|---|
| Dextrose | 0·3906[2]) | 0·3300 | 0·2121 |
| Fruktose | 0·3742 | 0·1863 | 0·0940 |

sung einige ccm 3%ige $H_2O_2$-Lösung zugesetzt werden, einen rein weissen Salzrückstand zu erhalten, allerdings unter Gefährdung des quantitativen Versuchsergebnisses.

[1]) Loc. cit. S. 597.

[2]) Diese Zahlen geben nicht die Zuckermengen, sondern das im Gewicht des nach Allihn gefundenen Kupfers ausgedrückte Reduktionsvermögen derselben.

Eine ähnliche, anscheinend noch grössere Differenz zeigt sich ebenfalls bei den Durchlüftungsversuchen; genauere Messungen stehen noch aus.

**Acetaldehyd + Ameisensäure = Alkohol + Kohlensäure.**

Die in den vorstehenden Versuchen erhaltene Zersetzung des Zuckers in Aldehyd und Ameisensäure war ein Spaltungsvorgang, wie er am Zucker ähnlich bislang nur bei den Gärungen beobachtet werden konnte. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob zwischen dieser Art des rein chemischen Zuckerabbaues und den Vorgängen der Gärung eine engere Beziehung vorlag. Speziell stand die Frage zu prüfen, ob vielleicht Acetaldehyd und Ameisensäure sich in Alkohol und Kohlensäure würden überführen lassen. Theoretisch musste es möglich erscheinen, dass die erstgenannten Substanzen unter freiwilligem Abfall ihres chemischen Potentials sich in Alkohol und Kohlensäure umbildeten: Die Ameisensäure konnte sich in $CO_2 + H_2$ spalten, und der hierbei freiwerdende Wasserstoff „in statu nascendi" den Aldehyd zu Alkohol reduzieren.

Da dieser Vorgang jedoch wie bei der relativen Beständigkeit der Ameisensäure zu erwarten stand, bei niedern Temperaturen an sich nicht eintrat, und eine Steigerung der Temperatur bei der labilen Natur des Aldehyds keinen Erfolg versprach, so musste versucht werden, unter Zuhilfenahme von Katalysatoren zum Ziele zu gelangen.

Bei der Suche nach einem geeigneten Katalysator wurde ich durch die Arbeiten von Debray und Deville[1]) sowie von Hoppe-Seyler[2]) auf das Rhodium aufmerksam. Die beiden französischen Autoren hatten die Beobachtung gemacht, dass Rhodiummohr als Katalysator die Zersetzung der Ameisensäure in $CO_2 + H_2$ schon bei einer Erwärmung, die sich nur wenig über Zimmertemperatur erhob, derartig zu beschleunigen vermag, dass sie unter lebhaftem Aufbrausen vor sich geht und in kurzer Zeit zum völligen Verschwinden der Ameisensäure führt. Die Hoppe-Seylerschen Versuche brachten eine Bestätigung dieser Angaben, und es ist interessant zu erwähnen, dass schon dieser Autor mit besonderm Nachdruck auf die Analogie dieses Vorganges mit den Gärungsprozessen hinwies.

Da mir einige kurze Drahtstücke reinen Rhodiums zur Verfügung standen, so suchte ich zunächst nach der von Bredig angegebenen Methode mittels Zerstäubung durch den elektrischen Lichtbogen eine

[1]) Compt. rend. **78,** 1782.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16,** 117 (1883).

kolloidale Lösung dieses Metalles herzustellen und erhielt auch nach einigem Probieren schöne schwarzbraune Lösungen, die sich nach Absetzen des ersten Niederschlages wochenlang ohne merkbare Änderung haltbar erwiesen. Aber die erhoffte katalytische Beeinflussung der Ameisensäurezersetzung blieb aus, auch bei wiederholten und durch geringen Alkali-, resp. Säurezusatz modifizierten Versuchen: weder die Ameisensäure selbst, noch ihr Natrium- oder Calciumsalz zeigten bei Temperaturen unter 100° eine nennenswerte Zersetzung. Ich versuchte sodann, nach den Angaben Hoppe-Seylers die Wirksamkeit meines Rhodiums zu steigern, z. B. durch Trocknen des aus der kolloidalen Lösung gefällten Mohrs an der Luft oder dadurch, dass ich es in Königswasser löste und sodann durch Ameisensäure als reduziertes Metall wiedergewann. Aber auch diese Bemühungen blieben ohne Erfolg. Schliesslich erhielt ich jedoch in dem von Heraeus-Hanau als „Rhodiummohr" bezogenen Präparat eine Substanz, welche in ihren katalytischen Eigenschaften durchaus den Angaben der obigen Autoren entsprach. Wurde eine etwa 3%ige Ameisensäurelösung mit einer geringen Menge dieses Mohrs versetzt und gelinde erwärmt (ca. 40°), so trat eine durch einen lebhaften Blasenstrom sich kundgebende Zersetzung ein, bei der als Produkte, wie sich leicht nachweisen liess, Kohlensäure und Wasserstoff entstanden. Um aber für eventuelle Nachprüfungen ein richtiges Bild von der Empfindlichkeit des Katalysators zu geben, sei nicht unerwähnt gelassen, dass selbst dieses Präparat öfters ohne erkennbare Ursache, vielleicht bei zu starkem Erwärmen oder zu hoher Konzentration der Ameisensäure, plötzlich versagte. Eine leicht saure Reaktion schien günstiger zu sein als die neutrale oder alkalische; auch gelang es zuweilen, unwirksam gewordenes Rhodium in einer sauren Lösung durch Zusatz einer Spur Natriumcarbonat wieder zu katalytischen Wirkungen befähigt zu machen. Insbesondere aber war anscheinend wegen eintretender „Gewöhnung" eine wiederholte kurze Benutzung fördernd, und so gelang es mir schliesslich, ein Präparat zu erhalten, welches in schwachsaurer Lösung des Natriumformiats (5%; einige Tropfen norm. Essigsäure zu 100 ccm) äusserst energisch katalytisch wirkte, z. B. schon bei 25° einen deutlichen Blasenstrom bildete und bei 60° am Rande der Flüssigkeit einen ca. 5 mm hohen Schaum entstehen liess. Mit diesem Präparat konnte ich neben andern ähnlichen den folgenden Versuch anstellen:

7·2 g ameisensaures Natrium wurden in 150 ccm Wasser gelöst, mit Rhodiummohr (ca. 0·2 g) versetzt und sodann nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure am Rückflusskühler langsam auf 60° erwärmt, wobei sich die eintretende katalytische Zersetzung der Ameisen-

säure durch die lebhaft aufsteigenden Gasblasen zu erkennen gab. Gleichzeitig mit dem Beginn der Erwärmung wurde aus einem Gefäss 4 g Acetaldehyd (äquivalent dem Natriumformiat) allmählich zudestilliert, wobei dafür gesorgt war, dass die Aldehyddämpfe tief unten in die katalysierte Flüssigkeit, d. h. dicht über dem am Boden liegenden Rhodium eintraten. Nach drei Stunden wurde der Versuch abgebrochen, die Lösung vom Rhodium abgegossen, alkalisch gemacht und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, um eventuell vorhandenen Ester zu verseifen. Sodann wurde zweimal fraktioniert destilliert und die jedesmal zwischen 70—98° übergehenden Anteile aufgefangen. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit Calciumchlorid entwässert und zeigte nunmehr bei erneuter Destillation einen konstanten Siedepunkt von 78·3—78·8°. Die gewonnene Flüssigkeitsmenge betrug 3·3 ccm. Diese Flüssigkeit roch wie Alkohol, gab die Benzoylchloridreaktion, ferner die Liebensche Jodoformreaktion, aber keinen Silberspiegel bei Nachprüfung auf Aldehyd. Sie bestand somit aus reinem Äthylalkohol.

Die erhaltene Ausbeute (gefunden 60—70%) an Alkohol war eine derartig grosse, dass der glatte, so gut wie quantitative Verlauf der Umsetzung durch dieses Resultat gesichert war, ein Schluss, der um so mehr berechtigt erscheinen musste, als schon während des Versuches trotz energischer Kälteanwendung aus dem offenen Rohr des Rückflusskühlers ein Entweichen von Aldehydspuren durch den Geruch hatte konstatiert werden können.

Es war somit durch diesen Versuch bewiesen, dass Acetaldehyd und Ameisensäure durch eine freiwillig eintretende Umsetzung sich zu Alkohol und Kohlensäure umzubilden vermögen.

Seine eigentliche Bedeutung erhält aber dieser Versuch erst im Zusammenhang mit der oben beobachteten Spaltung des Zuckers in Aldehyd und Ameisensäure. Er erbringt den Nachweis, dass es auf rein chemischem Wege gelingt, aus dem Zucker qualitativ und quantitativ die gleichen Endprodukte Alkohol und Kohlensäure zu erhalten, die bislang als für den Vorgang der Gärung, als für die Tätigkeit der Enzyme spezifisch angesehen werden mussten.

### Die Umsetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure ist eine durch Katalyse gesteigerte freiwillige Zerfallsreaktion des Zuckers.

Wenn ich in den obigen Versuchen die Zersetzung des Zuckers auf die Wirkung des Alkalis zurückführte, so musste ich bei der Eigen-

art des Gebietes die Möglichkeit einer Täuschung durch etwaige zufällige Verunreinigungen bakterieller Art berücksichtigt haben. Eine derartige Eventualität liess sich für meine Versuche mit Sicherheit ausschliessen. Zunächst ist, soviel ich übersehe, überhaupt keine Mikroorganismenart bekannt, welche die in Frage stehende Zersetzung in der gefundenen Reinheit zu bewerkstelligen imstande wäre. Sodann ist aber selbst für den Fall der Existenz geeigneter Pilze durch die Art der Versuche ausgeschlossen, dass sie an meinen Reaktionen beteiligt sind. Denn es ist unmöglich, anzunehmen, dass sie in Lösungen mit einem Gehalt von 10 % Ätzkali, resp. Ätznatron, von ca. 50 % Soda, von ca. 60 % Natriumdiphosphat, von 10 % $H_2O_2$ usw. dauernd eine geregelte gärungsähnliche Tätigkeit entwickeln können; und doch wurde unter den genannten Umständen mit völliger Regelmässigkeit die charakterisierte Zersetzung gefunden.

Stand somit fest, dass die Zersetzung des Zuckers in Aldehyd und Ameisensäure nicht durch bakterielle Prozesse bedingt war, so blieb noch weiterhin zu prüfen übrig, welchem der in der Lösung befindlichen Stoffe die Beschleunigung des Zuckerzerfalls zuzuschreiben sei. Wie die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2(C_2H_4O + CH_2O_2)$ zeigte, handelte es sich um einen reinen Spaltungsprozess. Eine Aufnahme von Sauerstoff fand nicht statt. Dass aber auch sonst dieser Stoff keine wesentliche Rolle bei jener Zersetzung spielte, ergab der Umstand, dass auch unter Ausschluss des Sauerstoffes bei Verwendung reinen Stickstoffes sich der gleiche Effekt der Zuckerzersetzung erzielen liess. Ebenfalls konnte die Lüftung mit den ihr sonst zukommenden, unkontrollierbaren Momenten nicht als die eigentliche Ursache des Zuckerzerfalls angesehen werden, da sie durch andere Massnahmen, wie durch einen Zusatz von $H_2O_2$ oder Sulfit ersetzbar war. Es blieb somit als einzig mögliche Ursache nur das Alkali. Da auch dieses, abgesehen von der zur Neutralisation der gebildeten Säure dienenden Menge, an dem Vorgang nicht beteiligt war, so konnte die Art seiner Wirkung nur eine katalytische sein.

Sie kam, wie die Versuche lehrten, $KOH$, $NaOH$, $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$, $Li_2CO_3$ und $Na_2HPO_4$ in gleicher Weise zu, haftete somit an den ihnen gemeinsamen Hydroxylionen. Äquimolekulare Mengen, $KOH$ und $NaOH$ bewirkten, wie demnach zu erwarten stand, in gleicher Zeit gleiche Umsetzungen[1]):

---

[1]) Das Material zu diesen beiden Aufstellungen entstammt den Frammschen Beobachtungen. Loc. cit. S. 575. 576.

| In 200 ccm 1 %ige Dextroselösung mit | In 78 Stunden zersetzte Zuckermenge | |
|---|---|---|
| | ohne Lüftung | mit Lüftung |
| 40 ccm 40 % *NaOH* | 0·9312 g | 1·4920 g |
| 40 ccm 56 % *KOH* | 0·9312 g | 1·4888 g |

Ebenfalls stieg die Wirkung proportional der wachsenden Konzentration der Hydroxylionen.

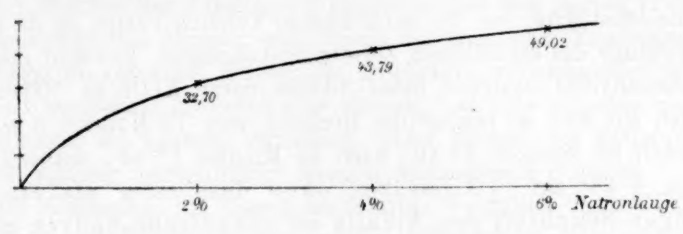



Fig. 1.

Es handelte sich somit bei der Spaltung des Zuckers in Aldehyd und Ameisensäure um eine typische Katalyse durch die Hydroxylionen.

Da auch der zweite Teilvorgang, die Reaktion zwischen der Ameisensäure und dem Aldehyd, ein spontan verlaufender, katalytisch beschleunigter Prozess ist, so ergibt sich, dass die Gesamtreaktion : Zucker = Alkohol + Kohlensäure eine durch Katalyse merkbar gewordene freiwillige Zerfallsreaktion des Zuckers darstellt.

**Über die Bildung von Zwischenprodukten.**

Wenn oben für die beobachtete Zersetzung des Zuckers das Schema $C_6H_{12}O_6 = 2(C_2H_4O + CH_2O_2)$ aufgestellt wurde, so geschah dies zunächst ohne Rücksichtnahme auf eventuelle Zwischenstufen. Es ist nun aber bei der Natur der reagierenden Stoffe im hohen Grade wahrscheinlich, dass der Spaltung des Zuckers in jene vier Abbauprodukte eine mehr oder weniger komplizierte Umlagerung des Zuckermoleküls vorangeht.

In erster Linie war hier auf die intramolekularen Umlagerungen Rücksicht zu nehmen, wie sie Lobry de Bruyn und Alberda van Ekensteen in den verschiedenen Zuckerarten aufgefunden haben. Seit den grundlegenden Arbeiten dieser beiden Autoren kann es als sicher gelten, dass der Einfluss der Hydroxylionen verschieden nahe verwandte Aldosen und Ketosen ineinander überzuführen vermag. Speziell für

die Dextrose, Fruktose und Mannose ist es bekannt, dass sie sich in alkalischen Lösungen wechselseitig ineinander umlagern:

$$\text{Dextrose} \rightleftarrows \text{Fruktose} \leftrightarrows \text{Mannose}.$$

Diese Umwandlung geschieht derartig, dass die optische Drehung dabei in allen Fällen gegen $0^0$ zu abnimmt; ein Gleichgewicht im strengen Sinne des Wortes hat bislang jedoch nicht erwiesen werden können. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Umbildung vollzieht, ist eine erhebliche; wie der nachfolgende Versuch[1]) zeigt, ist sie grösser als diejenige des eigentlichen Zersetzungsvorganges: Erwärmt man 20 g Glykoseanhydrid, welches nebst 10 ccm norm. $KOH$ zu 500 ccm gelöst ist, auf $63^0$, so beträgt die Drehung nach 10 Minuten $\alpha = +5^0\ 30'$, nach 30 Minuten $3^0\ 10'$, nach 85 Minuten $1^0\ 50'$; schliesslich ist $\alpha_D$ von $+46^0$ auf $\pm 0$ gesunken, ohne dass mehr als ein ganz geringer Bruchteil des Alkalis an organische Säuren gebunden wäre.

Es muss demnach als sicher angenommen werden, dass derartige Umlagerungsvorgänge auch bei den von mir beobachteten Zersetzungen eine Rolle spielen. Zum Teil mag sich auf diesem Wege die beschleunigende Wirkung erklären, welche das Alkali auf die Zersetzung der Dextrose ausübt: es entsteht eben in einem gewissen Anteil aus dieser Aldose die weit reaktionsfähigere Fruktose (siehe oben den vergleichenden Versuch von Framm); sie wird von den zur genannten Trias gehörigen Stoffen zweifellos am schnellsten der Zersetzung anheimfallen, und da ihre ständige Nachbildung gesichert ist, erscheint es wahrscheinlich, dass ein grosser Teil der von mir beobachteten Zerfallsprodukte seinen Weg über diese Stufe [resp. die von Wohl[2]) angegebene Enolform derselben] genommen hat.

Über die Milchsäure, die des weitern als ein Zwischenprodukt in Frage kommen konnte, wird wegen Kompliziertheit der hier vorliegenden Verhältnisse in einem besondern Kapitel abgehandelt.

## Über die Rolle der Milchsäure bei der Zersetzung alkalischer Zuckerlösungen.

Zweifellos nimmt die Milchsäure unter den Zersetzungsprodukten des Zuckers in alkalischer Lösung eine Sonderstellung ein. Unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Verwendung konzentrierter starker Alka-

[1]) Zitiert nach Lippmann, loc. cit. S. 343.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3093.

lien [Hoppe-Seyler[1]), Kiliani[2])] ist ihre Bildung bevorzugt, unter geänderten Umständen scheint sie so gut wie völlig zu fehlen. Die höchsten Beträge, in denen sie gefunden wurde, machen 60% vom Zuckergewicht aus [Duclaux[3]), Schützenberger[4])]. Bei den obigen Versuchen mit der Durchlüftung schien sie sich in Spuren gebildet zu haben; ebenfalls schien es, dass sie auch bei den $H_2O_2$-Versuchen in minimalen Mengen aufzutreten vermochte. Auch von Framm, bei dessen Versuchen der Alkaligehalt verglichen mit dem meiner Lösungen im allgemeinen ein höherer war, wurde mit ziemlicher Regelmässigkeit eine Oxysäure gefunden, die mir der Milchsäure zu entsprechen scheint.

Von besonderm Interesse aber war es, dass, falls bei sonst gleichen Verhältnissen die Lüftung unterblieb, unter Eintritt der Bräunung sofort die Bildung beträchtlicher Mengen Milchsäure[5]) einsetzte.

Die Erklärung für dieses eigenartige Verhalten der Milchsäure konnte auf zwei Wegen zu suchen sein: entweder handelte es sich um eine besondern Gesetzen gehorchende Nebenreaktion, oder die Milchsäure konnte ein Zwischenprodukt zwischen dem Zucker und der Gruppe (Acetaldehyd + Ameisensäure) darstellen.

Für den letztern Fall war während des ganzen Verlaufs der Zersetzungsreaktion eine geringe Menge der Säure als ständig vorhanden anzunehmen. Die zeitliche Verfolgung ihrer Mengenverhältnisse musste die für Zwischenprodukte charakteristische Federlinsche Kurve[6]) aufweisen, d. h. einen schnellen Anstieg ergeben, ein Maximum erreichen und sodann mit Abnahme der Menge des reagierenden Stoffes wieder abfallen. Es wurde versucht, eine derartige Prüfung anzustellen.

Die Milchsäuremessung geschah nach den Angaben von Seidel und Ulzer[7]). Diese Methode, welche im wesentlichen auf einer Oxydation der ausgeätherten Milchsäure in stark alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat und dem nachfolgenden Nachweis der entstandenen Oxalsäuremenge beruht, erschien für die Messung der in meinen Experimenten zu erwartenden kleinen Säuremengen vor den übrigen quantitativen Methoden den Vorzug zu verdienen. Zunächst habe ich eine Nachprüfung auf die Zuverlässigkeit derselben angestellt. Die Kontrolle der

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 396.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 701.
[3]) Compt. rend. **94**, 169.
[4]) Compt. rend. **76**, 470.
[5]) Pflügers Archiv **64**, 598.
[6]) Diese Zeitschr. **41**, 565.
[7]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt, Chemie **38**, 58.

aus einer wässerigen Lösung wieder erhaltenen Milchsäuremenge durch vorherige Wägung des Zusatzes ergab 0·064 : 0·064; die Kontrolle mittels Säuretitration (nach kurzem Kochen mit Alkali) ergab 0·051 : 0·049; zwei mit einer Lösung von unbekanntem Milchsäuregehalt vorgenommene Parallelmessungen führten gleichfalls zu gut übereinstimmenden Resultaten 0·043 und 0·046 g Milchsäure. Sodann nahm ich eine alkalische Zuckerlösung, welche mehrere Tage bei 40° der Zersetzung überlassen, dabei aber durch einen Natriumbisulfitzusatz völlig farblos gehalten war, säuerte diese mit verdünnter Schwefelsäure an und führte nach der zu prüfenden Methode die Bestimmung aus. Ich erhielt so eine bestimmte Menge Säure, die sich durch die Fällung mit Calcium als die erwartete Oxalsäure erwies und leicht durch Titration zu bestimmen war. Hierauf versetzte ich die soeben untersuchte, noch frisch ausgeätherte Portion der Zuckerlösung von neuem mit einer bekannten Menge Milchsäure (0·046 g) und konnte bei der Wiederholung der Analyse eine Menge von 0·042 g wiedererhalten. Der Zucker hatte sich also nicht störend erwiesen, ebensowenig das Sulfit und die andern in der Lösung vorhandenen Substanzen (Ameisensäure, Essigsäure und Aldehyd). Da ich nach den erhaltenen Resultaten selbst bei kleinen Mengen an Säure die maximale Fehlergrenze auf etwa 10% einschätzen durfte, so entsprach diese Methode dem beabsichtigten Zweck.

Der Versuch gestaltete sich folgendermassen:

In einem Thermostaten von 39·5° befand sich eine Schüttelvorrichtung, welche sechs Gläser aufnahm. Jedes derselben wurde mit 3·00 g Dextrose und 3·72 g Natriumbisulfit[1]) zu 60 ccm Wasser aufgefüllt und $Na_2HPO_4$ in derartigem Überschuss zugegeben, dass es als ständiger Bodenkörper die $OH'$-Konzentration konstant zu halten vermochte. Das mit diesen Lösungen erhaltene Resultat gibt die beigegebene Figur wieder (siehe nächste Seite).

Einen sichern Schluss aus dieser Kurve zu ziehen, ist jedoch nur mit Vorbehalt möglich. Zwar spricht sie wohl so gut wie zwingend für die Annahme, dass ein Zwischenprodukt zwischen dem Zucker und den erhaltenen Endstoffen der Zersetzung vorhanden ist. Über die Art dieser Zwischenstufe vermag sie jedoch nicht mehr auszusagen, als dass sich diese Substanz (wenigstens zum Teil) ausäthern lässt, und dass sie bei der vorgenommenen Oxydierung mit Permanganat Oxalsäure bildet.

---

[1]) Dieser Versuch wurde, um von den unvermeidlichen Unregelmässigkeiten, welche die Vornahme der Lüftung in sich schliesst, unabhängig zu sein, in der zur Erzielung konstanter Bedingungen am geeignetsten erscheinenden Zucker-Alkali-Sulfitmischung vorgenommen.

Selbst der Umstand, dass sich mit dem Ätherextrakt bei Eisenchloridzusatz die für die Milchsäure charakteristische Farbreaktion beobachten lässt, bringt nicht viel weiter. Einmal könnte die Reaktion dem noch unbekannten Zwischenkörper selber zukommen, sodann wäre es aber auch möglich, dass die gemessene Substanzmenge nicht einem einzigen Körper entspräche, es könnte ein Gemisch sein von einem unbekannten Zwischenstoff mit einer Spur Milchsäure.

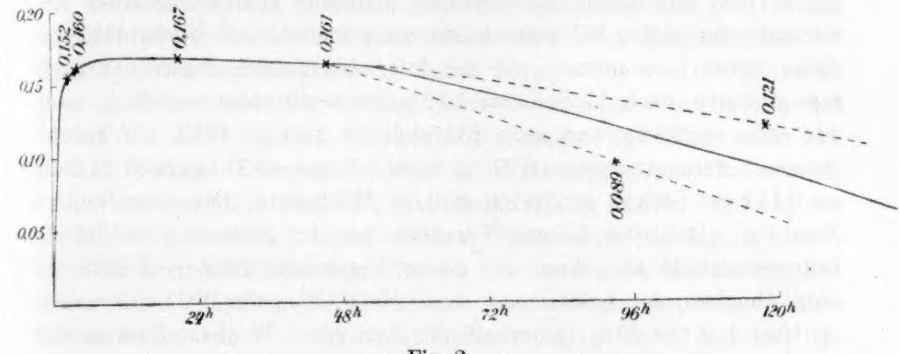



Fig. 2.

Sodann wurden Untersuchungen darüber angestellt, ob die Milchsäure unter den Versuchsbedingungen einen Zerfall in Ameisensäure und Acetaldehyd erkennen liess. An sich steht bekanntlich die Milchsäure diesen beiden Produkten sehr nahe, und bei Zusatz von Säuren gelingt es leicht, eine der Gleichung $CH_3CHOHCOOH = CH_3CHO + HCOOH$ entsprechende Zersetzung zu erhalten, für das Alkali scheint aber nicht das Gleiche zu gelten. So macht Tollens[1]) die Angabe, dass er selbst bei Temperaturen von 220° keine nennenswerte Zersetzung der Laktate unter der Einwirkung des Alkalis erhalten habe. Nicht ganz so negativ lauten die Befunde anderer, namentlich älterer Autoren; so beobachtete z. B. Wislicenus in wässerigen Laktatlösungen bei 180° „unter starker Bräunung schnelles Zersetzen"[2]). Am deutlichsten zeigt aber ein Duclauxscher Versuch[3]) die Zersetzungsmöglichkeit der Milchsäure in alkalischer Lösung: Calciumlaktat in alkalischer Lösung ergab unter der Einwirkung des Sonnenlichtes bei freiem Zutritt von Luft und bei Zimmertemperatur die Bildung von Alkohol und Calciumacetat.

Meine eigenen Versuche zur Prüfung auf eine eventuelle Zersetzung der Milchsäure in alkalischen Lösungen wurden in der folgenden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1336. — Vgl. auch Beilstein **1**, 553 (1893).
[2]) Lieb. Ann. **125**, 51. [3]) Compt. rend. **103**, 882.

Weise vorgenommen. Als Ausgangsstoff diente zumeist die reine Säure, wie ich sie in zwei Präparaten (eins von Merck, eins von Kahlbaum) erhalten hatte. Zunächst überliess ich die Milchsäure bei 39·5° denselben Bedingungen, unter denen ich in dem obigen Zuckerversuch die Bildung eines Zwischenproduktes erhalten hatte, d. h. ich versetzte eine mit Natronlauge neutralisierte Menge mit den gleichen Gewichtsteilen Sulfit und gab sodann Dinatriumphosphat in beträchtlichem Überschuss zu, so dass ein Bodenkörper verblieb. Hierbei konnte ich unter Anwendung der obigen Milchsäurebestimmungsmethode erhebliche Abnahme dieser Säure konstatieren, wie die folgenden Zahlen zeigen: Anfangsmenge 4·20 g, nach 17 Stdn. = 3·72 g, nach 40 Stdn. = 3·36 g, nach 114 Stdn. = 2·63 g und nach 234 Stdn. = 2·43 g. Oder ein zweites Beispiel: Anfangsmenge = 0·273 g, nach 4 Stdn. = 0·213 g, nach 24 Stdn. = 0·111 g. Sodann stellte ich mit der Milchsäure ohne einen weitern Zusatz in alkalischer Lösung Versuche mit der Frammschen Durchlüftungsmethode an. Auch bei dieser Versuchsanordnung[1]) konnte ich eine Abnahme der Laktatmenge beobachten, in einem Fall eine solche von fast 1 g (= 25 %) innerhalb der Zeit einer Woche. Dass in den angeführten Beispielen eine Zersetzung der Milchsäure in alkalischer Lösung stattgefunden hatte, stand somit ausser Zweifel. Was aber dagegen sprach, diese Befunde als eine Stütze für die Zwischenproduktshypothese zu betrachten, war der Umstand, dass die Erscheinung der Milchsäurezersetzung keine regelmässig reproduzierbare war. In dem einen Fall trat sie mit merklicher Geschwindigkeit auf, in einem andern war sie dagegen so gut wie nicht zu beobachten. Die Ursache dieser Unregelmässigkeit, die sich z. T. auch bei den Sulfitversuchen wiederholte, zu finden, ist mir nicht gelungen. Am ehesten möchte ich glauben, dass hier unerkannte katalytische Wirkungen[2]), ev. auch die Beteiligung des Sonnenlichtes im Spiele war. Als Resultat dieser Untersuchungen ergibt sich somit nur, dass eine Zersetzung der Milchsäure auch in alkalischer Lösung an sich möglich ist, und dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion unter Umständen eine erhebliche Grösse annehmen kann. Welches diese Umstände sind, konnte nicht mit Sicherheit erkannt werden[3]).

---

[1]) Es sei bemerkt, dass die Möglichkeit, jene Abnahme sei bei der intensiven Durchlüftung durch Verspritzen herbeigeführt, sich in einem Kontrollversuch mit Methylenblau ausschliessen liess, da hierbei nicht eine Spur des Farbstoffs in die Auffangevorlage überging.

[2]) Vgl. Schilow, Diese Zeitschr. **42**, 653 ff. (1903).

[3]) An eine Beteiligung von Mikroorganismen konnte nicht gedacht werden, da es sich u. a. um gesättigte Dinatriumphosphatlösungen mit erheblichem Sulfitzusatz, resp. um 1% Kalilauge handelte.

Die Tatsache aber, dass es nur unter ganz bestimmten Verhältnissen gelingt, die Milchsäure in alkalischer Lösung zur Zersetzung zu bringen, konnte nicht geeignet erscheinen, die Annahme der Milchsäure als Zwischensubstanz zu stützen. Vielmehr machten diese Untersuchungen es wahrscheinlich, dass der Zusammenhang der Milchsäure mit den Vorgängen der Zuckerzersetzung auf einem anderen Wege zu suchen sei.

Es war nun eine allgemein gemachte Erfahrung, dass die Bildung der Milchsäure aus dem Zucker durch eine hohe Konzentration der Hydroxylionen begünstigt wird. Schon Hoppe-Seyler, der als erster diese Reaktion beobachtete, fand, dass sie nur bei Verwendung von $NaOH$ und $KOH$ eintrat; Alkalicarbonate liessen diese Säure nicht entstehen. Spätere Forscher konnten in Ergänzung dieser Beobachtung feststellen, dass auch $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ die gleiche Wirkung wie die beiden genannten Laugen ausübte, ferner auch $N(CH_3)_4OH$, nicht aber das Ammoniak. Da nun die von mir am Zucker beobachtete Zerfallsart in Aldehyd und Ameisensäure sich auf geringe, resp. mittlere Konzentration von Hydroxylionen bezog, so lag es nahe, hier zwei getrennte Zersetzungsarten des Zuckers anzunehmen: einmal die Spaltung desselben in Aldehyd und Ameisensäure und zweitens die Spaltung in zwei Mole Milchsäure[1]). Die weitere Verfolgung dieses Gedankens führte zu einer überraschenden Analogie mit bereits Bekanntem. Beim Acetessigester war eine ähnliche doppelte Spaltungsmöglichkeit gegeben. Hier wird in konzentriertem Alkali die Säurespaltung begünstigt, in verdünnten alkalischen Lösungen sowie in Säuren dagegen die Acetonspaltung. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich beim Verhalten des Zuckers: konzentriertes Alkali führt zur „Säurespaltung"; schwächere alkalische Lösungen und vielleicht auch Säuren[2]) lassen Aldehyd und Ameisensäure entstehen. Ebenso wenig wie bei dem zum Vergleich herangezogenen Acetessigester bedeutet jedoch diese Gegenüberstellung

---

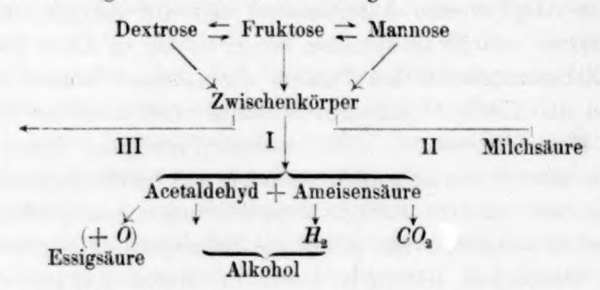
[1]) Auch der Vorgang der Milchsäurebildung ist als eine Spaltung des Zuckers aufzufassen, nicht etwa nur bei dem Prozess der Milchsäuregärung, wo bis zu 98% des Zuckergewichts an Säure entstehen (vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 412), sondern auch bei der rein chemischen Zersetzung, da Duclaux (Compt. rend. **94**, 169) und Schützenberger (Compt. rend. **76**, 470) auch hier mehr als 50% (bis zu 60%) des Zuckers an Säure fanden.

[2]) Vergl. die Wirkung der Schwefelsäure, wo Döbereiner (Ann. Chim. Pharm. **3**, 114) die Entstehung der Ameisensäure, Liebig (Lieb. Ann. **113**, 16) die Bildung von Aldehyd beobachtete; ferner die Wirkung der Salzsäure (vergl. Conrad und Guthzeit, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2575) und der Phosphorsäure (vgl. Berthelot und André, Compt. rend. **123**, 567).

für den Zucker, dass für eine bestimmte vorliegende Bedingung nur eine einzige Art des Spaltungsprozesses möglich ist. Die Reaktionen verlaufen vielmehr stets nebeneinander; nur kann es bei Einhaltung extremer Bedingungen zu einem derartigen Vorherrschen des einen Prozesses kommen, dass der andere so gut wie ganz verdeckt wird. Diese auf Analogiegründen basierte Unterscheidung einer „Aldehydspaltung“ und einer „Säurespaltung“ des Zuckers entsprach durchaus der eigenartigen Gegensetzlichkeit der beiden Vorgänge. Sie gab den Grund, weshalb stets, auch bei schwachem Alkali, eine Spur von Milchsäure auftrat. Sie machte es aber zugleich verständlich, dass bei Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration die Milchsäure sich in so erheblichem Grade anhäufte.

### Über den Gesamtvorgang der Zuckerzersetzung.

Aus einer Zusammenfassung des Bisherigen ergibt sich das folgende Schema für die Wege der Zuckerzersetzung:




Der Abbau des Zuckers kann sich auf drei Wegen vollziehen. Der Weg I führt zu den Produkten Acetaldehyd und Ameisensäure. Diese Art des Abbaues ist zweifellos als die bevorzugte zu betrachten. Zwar kann sie leicht durch Anhäufung ihrer Endprodukte, speziell des Aldehyds, eine Hinderung erfahren. Wird aber dafür gesorgt, dass diese Hemmung von seiten der Reaktionsprodukte nicht eintritt, d. h. saugt man nach der Frammschen Methode durch oder verhütet sonstwie eine Anhäufung des Acetaldehyds, so tritt sofort die dominierende Rolle dieser Zersetzungsart zutage: die gesamte Zuckermenge geht in der gezeigten Reinheit in Acetaldehyd und Ameisensäure über, und zwar verläuft diese Spaltungsreaktion mit einer Geschwindigkeit, welche erheblich grösser ist als die Geschwindigkeit der sonstigen in Alkali erfolgenden Zersetzungsreaktionen des Zuckers. Dies zeigt die folgende Vergleichung[1]):

[1]) Vgl. Framm, loc. cit. S. 580.

4 g Dextrose, 80 ccm *NaOH* 1 : 2, 400 ccm Wasser.

| | 12 Stunden | 24 Stunden | 48 Stunden | |
|---|---|---|---|---|
| Ohne Lüftung | 9·37 % | 14·71 % | 38·32 % | prozentische |
| Mit Lüftung | 13·43 % | 30·95 % | 63·75 % | Zuckerabnahme |

Wie ersichtlich, geht bei der Lüftung die Zersetzung etwa doppelt so schnell vor sich als sonst. Das hierbei beobachtete fast alleinige Entstehen von Aldehyd und Ameisensäure zeigt an, dass all die zahlreichen durch den Weg III in dem obigen Schema angedeuteten Reaktionen so gut wie völlig zurückgedrängt sind.

Die gleiche Bevorzugung des mittlern Weges lässt sich aber auch gegenüber der Milchsäurebildung (Weg II) erkennen. Überlässt man z. B. eine Dextroselösung mit 5 %iger Kalilauge bei etwa 40° der Zersetzung, so bildet sich viel Milchsäure und nur wenig Ameisensäure, ein Zeichen, dass die gewählte Alkalikonzentration für die Säurespaltung eine günstige ist. Wird aber die gleiche Lösung in der oben beschriebenen Weise gelüftet, so tritt, wie auch schon Framm beobachtete, eine fast totale Verschiebung der Vorgänge ein. Es entsteht so gut wie allein Acetaldehyd und Ameisensäure; die Milchsäurebildung ist bis zur Grenze der Nachweisbarkeit zurückgetreten.

Es ergibt sich aus alledem als allgemeine Regel für die Alkalizersetzung des Zuckers, dass die Aldehydspaltung in hohem Grade die bevorzugte ist. Erst wenn dieser Weg, etwa infolge Anhäufung der Endprodukte, nicht frei gangbar ist, so treten andere Reaktionen in merklichem Grade auf; bei hoher Hydroxylionenkonzentration übernimmt sodann die Säurespaltung (Milchsäurebildung) die führende Rolle.

Ob und wieweit die beiden Wege der Spaltung gemeinsam gehen, konnte nicht experimentell beantwortet werden. Da aber nach der Ostwaldschen Stufenregel von dem Erstentstehen der unbeständigsten Produkte mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden konnte, dass den intermediären Produkten eine sehr grosse chemische Labilität eigen war, so lag es nahe, wie in dem obigen Schema angegeben, in einem von ihnen die gemeinsame Vorstufe zu erblicken.

Wenn eine rein hypothetische Rekonstruktion der beobachteten Vorgänge gestattet ist, so möchte ich in Kürze ein Schema anführen, welches ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Professors Luther verdanke.

Dieses Schema versinnbildlicht einen Vorgang, bei dem aus der Dextrose unter doppelter Hydroxylverschiebung und zweimaliger Wasser-

abspaltung zunächst eine Verbindung entstünde, welche einer Vereinigung zweier Malondialdehyde entspräche. Diese unbekannte Substanz, der man aus Analogiegründen[1]) die Eigenschaft äusserster Unbeständigkeit beizulegen berechtigt ist, würde weiterhin in ihre beiden Hälften zerfallen und schliesslich jede derselben unter Wasseraufnahme Acetaldehyd und Ameisensäure liefern können.

$$\begin{array}{lclclcl}
CHO & & CHO & & CHO + OH & & HCOOH \\
CHOH & & CH_2 & & CH_2 + H & & CH_3 \\
CHOH & & C{=}O \rightarrow H_2O & & CHO & & CHO \\
 & = & & = & & = & \\
CHOH & & CHOH & & CHO & & CHO \\
CHOH & & CH_3 & & CH_2 + H & & CH_3 \\
CHHOH & & CHO \rightarrow H_2O & & CHO + OH & & HCOOH
\end{array}$$

Wie ersichtlich, würde die Annahme derartiger Zwischenstufen das leichte Entstehen des Acetaldehyds und der Ameisensäure aus dem Zucker verständlich machen können.

Durchaus ähnlich ist das Bild, welches zurzeit von Wohl und andern Autoren[2]) für die Entstehung der Milchsäure aus der Dextrose gegeben wird:

$$\begin{array}{lclclcl}
CHO & & COOH & & COOH & & COOH \\
CHOH & & CHOH & & CHOH & & CHOH \\
CHOH & & CH_2 & & CH_2 + H & & CH_3 \\
 & = & & = & & = & \\
CHOH & & C{=}O \rightarrow H_2O & & C{=}O + OH & & COOH \\
CHOH & & CHOH & & CHOH & & CHOH \\
CH_2OH & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3
\end{array}$$

Bestünden diese beiden Schemata zu Recht, so würde die Trennung der beiden Spaltungsarten des Zuckers keine gemeinsamen Vorstufen besitzen. Aber immerhin wäre auch damit die Möglichkeit von Übergängen nicht ausgeschlossen. Der Malondialdehyd könnte z. B. sehr wohl dank seiner vermutlich ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit einen derartigen Übergang vermitteln, d. h. wiederum auf dem Wege der Hydroxylverschiebung, resp. Wasseraufnahme über Zwischenstufen (z. B. Methylglyoxal)[3]) oder auch direkt in Milchsäure übergehen.

---

[1]) Schon der Bernsteinsäuredialdehyd (vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **34, 1488**) (C. Harries) ist sehr unbeständig.

[2]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 1890.

[3]) Anmkg. [3]) siehe nächste Seite.

Irgend welche sichere Entscheidung in diesen Fragen zu geben, ist zurzeit unmöglich. Um nichts Hypothetisches mit dem erhaltenen Beobachtungsmaterial zu verquicken, wurde in dem am Anfange dieses Abschnitts gegebenen Gesamtschema nur der allgemeine Begriff eines „Zwischenkörpers“ eingesetzt.

**Vergleichende Betrachtungen.**

Um den Gültigkeitsbereich des von mir aufgestellten Zersetzungsschemas abzugrenzen, habe ich die zahlreichen Beobachtungen, welche sich in der Literatur über die Zuckerzersetzung durch Alkali finden, einer vergleichenden Prüfung unterzogen.

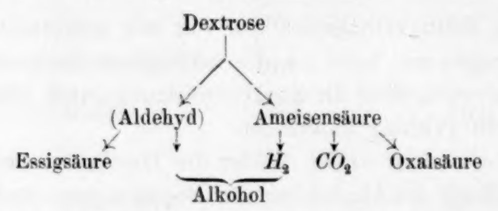
Vor allen andern waren es hier die Duclauxschen Versuche, die nicht allein durch die Ähnlichkeit der Bedingungen, sondern auch durch die Eigenart der Resultate die Verwandtschaft mit meinen Beobachtungen erkennen liessen. Duclaux[1]) untersuchte nämlich die Einwirkung der Alkalien auf die Dextrose unter dem Einfluss des Sonnenlichts, und zwar bei Zimmertemperatur. Er nahm sowohl Ammoniak, wie fixe Alkalien zu seinen Versuchen; „mais dans tous les cas le fond du phénomène reste le même“. Immer erhielt er dieselben, von ihm als wesentliche Produkte erkannten Stoffe: neben Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure (bis 10%), Essigsäure und Äthylalkohol (3—5%). Es ist nun in hohem Grade interessant, zu verfolgen, wie sehr die hier gefundenen Produkte dem von mir gegebenen Schema entsprechen. Der Aldehyd selber wurde zwar nicht nachgewiesen, dafür aber sein Oxydationsprodukt, die Essigsäure. Ameisensäure konnte dagegen in reichlicher Menge erhalten werden. Da es nun aber bekannt ist, dass die Ameisensäure im Sonnenlicht ähnlich wie unter der Einwirkung des Rhodiummohrs eine Zersetzung in $CO_2 + H_2$ erleidet, so war auch die Ursache der Alkoholbildung ersichtlich. Genau in der gleichen Weise, wie es in meinen Untersuchungen getrennt hatte durchgeführt werden können, handelte es sich auch hier offenbar um eine Reduktion

---

[3]) Methylglyoxal, $CH_3 - CO - CHO$ ist eine mit dem Malondialdehyd isomere Substanz, von der die Umlagerung in alkalischer Lösung zu Milchsäure bekannt ist. Sie ist von mir in diesem Zusammenhang als Beispiel angeführt, weil auch ihre Entstehung aus dem Zucker unter Alkalieinwirkung beobachtet werden konnte (Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 31; Pinkus).

[1]) Compt. rend. **103,** 882.

des primär entstandenen Acetaldehyds, ermöglicht durch den im Licht erfolgten Zerfall der Ameisensäure. Aber selbst die Oxalsäure lässt sich vielleicht mit dem Schema in Beziehung setzen, insofern als sie eine Zwischenstufe bei der Überführung der Ameisensäure in Kohlensäure[1]) darstellt. Es ergeben somit die Duclauxschen Produkte unter Andeutung des wahrscheinlich gemachten genetischen Zusammenhangs das folgende, durchaus dem meinigen entsprechende Schema.




Die hierin liegende Kontrolle meiner Befunde erhält noch dadurch einen erhöhten Wert, dass Buchner in jüngster Zeit[2]) diese Duclauxsche Angabe über die Alkoholbildung nachgeprüft und bestätigt gefunden hat.

Ausser diesen Duclauxschen Versuchen findet sich in der Literatur nur weniges, welches mit den von mir beobachteten Zersetzungen in Parallele zu stellen ist. Sieht man ab von den energischen Oxydationswirkungen, wie der oben erwähnten Oxydation mittels Ozons (Gorup-Besanez[3])) und einigen verwandten Beobachtungen mit Permanganat (Smolka[4]), Perdrix[5])), so ist stets die Zahl der Produkte eine grosse, und die Art der erhaltenen Stoffe eine mannigfache. Nur einer Beobachtung von Tarugi und Nicchiotti[6]) scheint, falls sie richtig ist, eine Sonderstellung zuzukommen.

Hier handelt es sich um die Zersetzung einer alkalischen ($KOH$) Dextroselösung bei Gegenwart von Ferricyankalium. Es wird angegeben, dass, falls die Konzentration jedes der drei genannten Stoffe der seiner Normallösung entspricht, aus dem Zucker als einzige Endprodukte Essigsäure und Kohlensäure entstehen, während gleichzeitig das Ferricyankalium in die Oxydulstufe übergeht. Diesem der Bestätigung jedoch noch harrenden Befund könnte eine ähnliche Spaltung des Zuckers zugrunde

---

[1]) Chem. Centralblatt 1868, 420 (Erlenmeyer).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 422.
[3]) Lieb. Ann. **125**, 211.
[4]) Moniteur scientifique **8**, 1.
[5]) Compt. rend. **123**, 945.
[6]) Gazetta chimica italiana **27**, 131.

liegen; die gefundenen Produkte, Essigsäure und Kohlensäure, liessen sich zwanglos als Oxydationsstufen des Aldehyds und der Ameisensäure betrachten.

Hiermit aber ist, soweit mir bekannt, die Reihe der Versuche, die hinsichtlich der entstehenden Produkte zu einfachen Resultaten führt, abgeschlossen. Die Gesamtzahl der übrigen Autoren erhielt stets die Braunfärbung und damit jenes unübersehbare Chaos von Endprodukten, wie es im Anfange dieser Arbeit charakterisiert wurde. Die Zahl der Stoffe ist eine so grosse, ihre Art so wechselnd, dass sich vorerst nichts über den Reaktionsverlauf bei diesen Vorgängen aussagen lässt. Immerhin ist es aber für die vorgenommene Vergleichung ein bemerkenswertes Ergebnis, dass die Ameisensäure sowohl an Häufigkeit ihres Auftretens als auch ihrer Menge nach unter allen sich findenden Produkten eine bevorzugte Stelle einnimmt. Der Acetaldehyd ist dagegen, wie leicht verständlich, so gut wie nie gefunden worden, wohl aber tritt nicht gerade selten die Essigsäure unter den Zersetzungsprodukten auf. Dass das Entstehen der Milchsäure an hohe Alkalikonzentration gebunden ist, dass sie aber bei Erfüllung dieser Bedingung in grosser Menge aufzutreten pflegt, wurde schon an anderer Stelle hervorgehoben.

Am Schlusse dieser vergleichenden Betrachtung sei noch darauf verwiesen, dass auch bei der Zersetzung des Zuckers unter dem Einfluss des elektrischen Stromes Vorgänge beobachtet wurden, die auf eine ähnliche Spaltung des Zuckers hinauskommen. Leitet man einen kräftigen elektrischen Strom durch eine Glykoselösung, so tritt nach Brown[1]) völliger Zerfall ein, als dessen Produkte, abgesehen von den entweichenden Gasen, Aldehyd, Ameisensäure und Essigsäure auftreten. Ja, es könnte scheinen, als wenn diese Analogie noch weiter ginge. Denn Berthelot[2]) will sogar bei Verwendung von Wechselströmen Alkohol aus einer wässerigen Glykoselösung erhalten haben. Aber einerseits ist dieser letztere Befund noch strittig, anderseits aber die hier lockende Parallele zwischen der rein chemischen und elektrolytischen Zersetzung des Zuckers an sich so problematischer Natur, dass sie nicht die Grundlage für eine Schlussfolgerung abzugeben vermag. Immerhin aber schien es mir von Interesse, jene Beziehung an dieser Stelle zu streifen.

---

[1]) Chem. News **25**, 249; ferner Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerindustrie **23**, 54.

[2]) Compt. rend. **87**, 949.

## Über die Analogie der enzymfreien Zuckerspaltung mit den enzymatischen Gärungen.

Die enzymfreie Alkoholbildung aus der Dextrose und den ihr nahestehenden Zuckerarten ist ein Vorgang, der, wie er in meinen Versuchen zur Beobachtung gelangt, sich in zwei getrennten Stufen vollzieht. Das erste Stadium dieses Prozesses führt zu Acetaldehyd und Ameisensäure; diese Reaktion ist an zwei Bedingungen geknüpft: 1. an das Vorhandensein eines Stoffes, der den durch Aldehydspaltung erfolgenden Abbau des Zuckers katalysiert, und 2. an die Mitwirkung einer Massnahme, welche die Verharzung des sich bildenden Aldehyds verhütet. Das zweite Stadium des Vorgangs besteht in der Umsetzung des Acetaldehyds und der Ameisensäure zu Alkohol und Kohlensäure; dieser Prozess hat nichts als die Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, wie er für saure Lösungen in dem Rhodium gefunden wurde, zur Voraussetzung. Wenn auch somit der Vorgang der enzymfreien Gärung sich als auf relativ einfache Bedingungen zurückgeführt erweist, so kann doch hiermit das ideale Vorbild dieses Prozesses nicht als erreicht gelten. Dazu muss der Vorgang, den ich hier getrennt habe vollziehen können, in direkter Reaktionsfolge und ohne Wechsel des Mediums, d. h. ohne den Übergang aus alkalischer in saure Lösung, vor sich gehen. Die Erreichung dieses Zieles ist davon abhängig, ob es gelingt, auch in alkalischer Lösung die Zersetzung der Ameisensäure hinlänglich katalytisch zu beschleunigen. Wäre dieses der Fall, so würde sich der Vorgang äusserst einfach darstellen: man brauchte nur eine alkalische Zuckerlösung mit diesem Katalysator zu versetzen, und in glatt verlaufender Reaktion würde Alkohol und Kohlensäure sich bilden. Eine besondere Massnahme zur Verhütung der Aldehydverharzung, wie sie oben bei der Trennung der beiden Reaktionen sich unerlässlich erwies, käme in Fortfall, da eben die katalytisch bedingte Weiterzersetzung der Ameisensäure den Aldehyd durch sofortige Überführung in Alkohol unschädlich machen würde. Aber leider ist es mir bisher nicht gelungen, das Rhodiummohr in einer Form zu erhalten, die auch in alkalischer Lösung eine genügend wirksame ist. Wenn auch hier eine experimentelle Lücke geblieben ist, so darf doch, da ihr nur eine graduelle Verschiedenheit in der Wirkung des Katalysators zugrunde liegt, im Prinzip der Vorgang der enzymfreien Gärung als ein kontinuierlicher aufgefasst werden. Es ist dies ein Schluss, der noch dadurch an Berechtigung gewinnt, dass beim Ersatz des Rhodiums durch die katalytische Einwirkung des Lichts tatsächlich das Entstehen des Alkohols in unmittelbarer Reaktionsfolge aus dem Zucker hat kon-

statiert werden können. Dies beweist der oben (Seite 31 und 32) besprochene Duclauxsche Versuch, bei dem die Bildung des Alkohols, wie ich wahrscheinlich machen konnte, auf dem in Frage stehenden Wege, aber in einer und derselben Lösung erfolgt ist.

Die rein chemische Alkoholbildung verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ [C_2H_4O + CH_2O_2] = 2\ [C_2H_6O + CO_2].$$

Ausgangsmaterial und Endprodukte zeigen demnach sowohl qualitativ wie quantitativ völlige Übereinstimmung mit der Gleichung der Zymasegärung. Es fragt sich nur, ob auch der Weg, auf dem sich die Umbildung vollzieht, in beiden Fällen der nämliche ist.

Bekanntlich sind die Anschauungen über die Vorgänge bei der Hefe-, resp. Zymasegärung sehr geteilt. Die Anhänger der ältern Theorie betrachten mit Pasteur die Alkoholgärung als einen Vorgang, bei dem das Auftreten von Glycerin und Bernsteinsäure ein wesentliches Moment ausmacht. Diese Anschauung wird aber mehr und mehr durch die namentlich von Buchner vertretene Ansicht verdrängt, dass das Wesen der Gärung am deutlichsten bei der „zellenfreien" Zymasewirkung zum Ausdruck gelangt. Bei diesem Prozess aber kommt weder dem Glycerin, noch der Bernsteinsäure eine Bedeutung[1]) zu; die hier auftretenden „Nebenprodukte" sind Essigsäure, Milchsäure und Ameisensäure[2]). Unter diesen hat bislang die Milchsäure eine besondere Rolle gespielt, insofern als sie von Buchner und Meisenheimer[3]) zum Teil in Anlehnung an frühere Autoren als ein wahrscheinliches Zwischenprodukt zwischen dem Zucker und dem Alkohol betrachtet worden ist. Trotz aller Mühen hat jedoch der für diese Anschauung erforderliche Nachweis der glatten Überführung der Milchsäure in Alkohol und Kohlensäure mittels der Zymase oder der Hefe nicht erbracht werden können. In Analogie zu meinen anorganisch-katalytischen Studien möchte ich annehmen, dass auch bei der zymatischen Gärung die immerhin recht beständige Milchsäure nicht ein Zwischenprodukt im engern Sinne des Wortes darstellt. Vielmehr erscheint es mir naheliegend, auch für diesen Vorgang die Zwischenstufe Aldehyd-Ameisensäure zu vermuten. Denn einmal deutet auf eine derartige Richtung des Zuckerabbauprozesses das Auftreten von Ameisensäure unter den „Nebenprodukten" der „zellenfreien" Zymasegärung hin. Besonders wichtig aber will mir der Umstand erscheinen, dass es unter bestimmten Verhältnissen (Oberflächen-

[1]) Buchner-Hahn, Zymasegärung 1903, 216—223.

[2]) Buchner-Hahn, Zymasegärung 224 usw.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 417.

kultur, N-reiche Nahrung) gelingt, die alkoholische Hefegärung dahin zu modifizieren, dass statt des Alkohols und der Kohlensäure erhebliche Mengen von Ameisensäure zur Abscheidung gelangen[1]).

Ohne jedoch hiermit einer von mir beabsichtigten experimentellen Entscheidung dieser Frage vorgreifen zu wollen, habe ich sodann den Vorgang der enzymfreien Gärung mit dem der Zymase-, resp. Hefegärung einer Vergleichung unterzogen. Wie weit die Analogie dieser beiden Vorgänge sich erstreckt, möge die folgende Zusammenstellung zeigen:

1. In beiden Fällen handelt es sich um einen beschleunigten Selbstzerfall des Zuckers. Diese Beschleunigung wird auf der einen Seite erreicht durch die Zymase, auf der andern durch die Kombination zweier Katalysatoren, der $OH$-Ionen und des Rhodiums. Die treibende Kraft ist für beide Vorgänge identisch, es ist das hohe chemische Potential des Zuckers gegenüber der Stufe Alkohol + $CO_2$.

2. In beiden Fällen besteht der Abbauprozess des Zuckers in einer reinen Spaltung; insbesondere ist der Vorgang nicht an die Mitbeteiligung des Sauerstoffes gebunden. Für den enzymatischen Gärungsvorgang hat sich diese Erkenntnis erst als das Resultat eines langdauernden und wechselvollen Streites ergeben. Für die unter dem Einfluss des Sonnenlichtes erfolgende, rein chemische Alkoholbildung hat schon Duclaux[2]) die Mitwirkung des Sauerstoffes ausschliessen können; meine Untersuchung hat diesen Befund bestätigt und erweitert. Der Sauerstoff ist nicht nur für den Vorgang der Alkoholbildung unwesentlich, er erweist sich sogar bis zu einem gewissen Grade als schädlich. Bei dem rein chemischen Vorgang der katalytischen Überführung des Aldehyds und der Ameisensäure zu Alkohol und Kohlensäure war der Sauerstoff nach Möglichkeit zu vermeiden, da er speziell in Form von $H_2O_2$ sowohl durch die Oxydierung des Aldehyds zu Essigsäure als auch durch die Bindung des freiwerdenden Wasserstoffes die gewünschte Reaktion beeinträchtigte. Vielleicht liegt aber auch bei der Stoklasaschen Zymase, die aus tierischen Geweben gewonnen wird, eine ähnliche Störung vor: auch hier gelingt es nicht, bei freiem Luftzutritt Alkohol zu erhalten, wohl aber bei Ausschluss von Luft, bei „anaerober Versuchsanordnung“.

3. Bei beiden Vorgängen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge des Enzyms, resp. des Katalysators. Für die Hefe

---

[1]) P. Thomas, Compt. rend. **136**, 1015.

[2]) Compt. rend. **103**, 882.

ist dieser Parallelismus unter andern von Slator[1]) nachgewiesen. Seiner Arbeit entstammt die folgende Tabelle:

Dextrose 5%. Temperatur 30°.

| Hefekonzentration: | 1 | 3 | 5 | 10 | 20 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gärgeschwindigkeit[2]): | 0·99 | 3·04 | 4·94 | 10 | 19·8 | 24·7 |

Dass diese Beziehung auch für die von mir untersuchte Zuckerzersetzung gilt, ist oben (S. 21) ausgeführt worden.

4. Beiden Vorgängen ist es gemeinsam, dass sie durch die Hydroxylionen beschleunigt werden. Denn nicht nur bei der rein chemischen Zersetzung sind sie die Katalysatoren; auch die Wirkung der Zymase ist in einem alkalischen Medium gesteigert. So fand Buchner[3]), dass die Gärwirkung der Zymase durch Zusatz schwach alkalischer Salze ganz ausserordentlich erhöht werden konnte, z. B. bei Zusatz von 2% sekundärem Natriumphosphat um volle 70% der ursprünglichen Wirkung. Wenn auch eine derartige Erscheinung sicherlich nicht einer eindeutigen Erklärung zugängig ist, so glaube ich doch, in Analogie zu ähnlichen Fällen (vgl. $OH$-Ionen bei der Senterschen Hämase[4])) es für wahrscheinlich halten zu müssen, dass auch hier bei der gleichsinnigen Einwirkung von Enzym und Zusatz, in der Gemeinsamkeit der Wirkung eine Hauptursache der Steigerung liegt, und dass entsprechend einer schon von Buchner[5]) geäusserten Vermutung „die

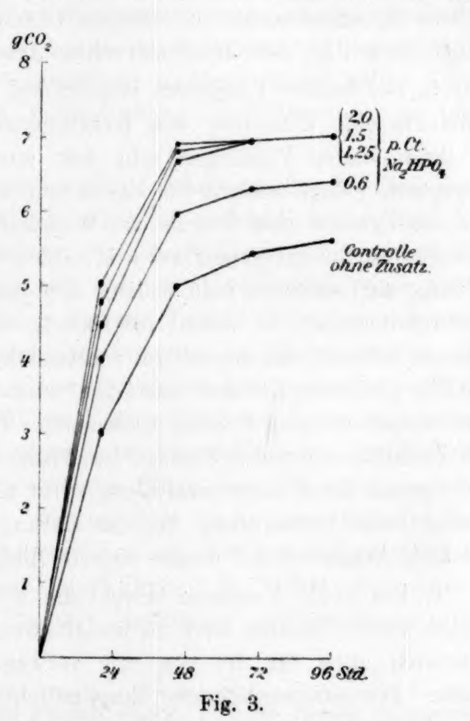



Fig. 3.

[1]) Trans. Chem. Soc. **89**, 131 (1906).

[2]) Gemessen durch manometrische Bestimmung des $CO_2$-Druckes.

[3]) Buchner-Hahn, Zymasegärung 1903, 142.

[4]) Diese Zeitschr. **50**, 680 (1904).

[5]) Buchner-Hahn, Zymasegärung 1903, 144.

Bedeutung des Alkalis für die Gärwirkung in einer Erleichterung des chemischen Vorganges des Zuckerzerfalles beruht". Vor allem scheint es mir in dieser Beziehung interessant, dass die Grössenordnung der Gärungssteigerung proportional der Konzentration der Hydroxylionen gefunden wurde, und dass, selbst wenn der Alkalizusatz die Zymase bereits merklich schädigte, derartig dass ihre Wirkung nach einigen Stunden erlahmte, trotzdem am Anfang eine Steigerung in dem erwähnten qualitativen Proportionalitätsverhältnis zu verzeichnen war. Als Beleg für diese Proportionalität, sowie für das schnelle Zurückgehen der durch höhere Alkalikonzentration erzielten Gärungsbeschleunigung diene die obige (Seite 37), den Buchnerschen Arbeiten entnommene Tabelle[1]).

5. Bei beiden Vorgängen bewirkt die Anhäufung der entstehenden Produkte eine Hemmung des Reaktionsverlaufes. Zwar ist die Hefe in ihren vitalen Vorgängen sehr weit einem alkoholhaltigen Medium angepasst; jedoch besteht für sie, in ungefähr gleicher Höhe aber auch für die Zymase eine Grenze der Wirksamkeit. Wenn der Alkoholgehalt der Gärflüssigkeit auf etwa 12—15% ansteigt, so hört die Weiterbildung auf; entfernt man sodann den Alkohol aus der Lösung oder verdünnnt diese[2]), so nimmt die Gärung wieder ihren Fortgang. Der Prozess befindet sich sonach im Stadium des „falschen Gleichgewichts". — Ein ähnlicher Zustand lässt sich auch bei dem ersten Teilprozess der rein chemischen Gärung beobachten. Denn abgesehen davon, dass die Zerfallsreaktion des Zuckers im Alkali Säure liefert und somit den ihr eigenen Katalysator paralysiert, wirkt hier, wie oben gezeigt wurde, analog jener Beobachtung bei der Gärung, die Anhäufung des Acetaldehyds hemmend auf dessen weitere Bildung.

6. Für beide Vorgänge besteht die Möglichkeit, sie durch geringfügige fremde Zusätze stark zu beeinflussen. Analog den Zymasegiften existieren auch für die von mir verwandten Katalysatoren „giftige" Stoffe. Die ausserordentliche Empfindlichkeit des Rhodiums ist schon oben hervorgehoben; sie bedarf in der Analogie zu den Bredigschen Befunden am Platinsol usw. keiner weitern Ausführung. Aber selbst für die katalytische Wirkung der Hydroxylionen ist eine derartige „Vergiftung" bekannt. Lobry de Bruyn konnte beobachten, dass die Umsetzung Dextrose $\rightleftarrows$ Fruktose $\rightleftarrows$ Mannose, die einen Teilvorgang der obigen Gärung darstellt, nicht eintritt, wenn $Pb(OH)_2$ der Zuckerlösung zugegeben wird.

---

[1]) Buchner-Hahn, Zymasegärung 1903, 142.

[2]) Vgl. Höber, Physikal. Chemie der Zelle und der Gewebe 1902, 281.

7. Beide Vorgänge sind durch das Vorhandensein eines Optimums der Temperatur und, wenn auch weniger ausgeprägt, der Konzentration ausgezeichnet. Für die Hefegärung sowie den Zymaseprozess benötigt dieser Punkt keiner Besprechung. Es ist aber charakteristisch, dass ein Gleiches auch für die rein chemische Gärung gilt. Zwar konnte zunächst z. B. bei den Durchlüftungsversuchen von etwa 40° ausgehend durch Erhöhung der Temperatur eine Steigerung des Prozesses erreicht werden. Aber sehr bald machten sich Störungen bemerkbar. Bei etwa 80° liessen sich bereits die Nebenreaktionen nicht mehr genügend eindämmen, so dass demgemäss das Temperaturoptimum zwischen 40—80° zu suchen sein wird. Ebenfalls konnte die Konzentration des Zuckers und des Alkalis nicht beliebig gesteigert werden, da bei hohen Konzentrationen keine dauernde Farbloshaltung der Lösungen zu erreichen war.

8. Der Prozess der rein chemischen Gärung enthält als einen Teilvorgang eine Reduktion, die Überführung des Aldehyds in Alkohol. Es ist nun im hohen Grade auffallend, dass auch die Zymase regelmässig ein Enzym einschliesst, welches, wie sich am Methylenblau zeigen lässt, eine kräftig reduzierende Wirkung besitzt. Diesem Befund kommt aber insofern noch ein wesentlich erhöhtes Interesse zu, als von Buchner[1]) erwiesen ist, dass jene beiden Fermente in einer besonders nahen Beziehung zueinander stehen. Während andere mit der Zymase vergesellschaftete Enzyme, z. B. die Endotryptase, hinsichtlich des Grades ihrer jeweiligen Wirkungsintensität von der Höhe des Gärvermögens der Zymase unabhängig sind, resp. sich sogar in einer gegensätzlichen Beziehung befinden, sind die Schwankungen der Reduktasewirkung gleichsinnig denen der Gärwirkung (Buchner). „Es sinkt[1]) bei Aufbewahrung des Pressaftes in Eis die Gärwirkung vollkommen parallel der Reduktionswirkung ab.“

| | 20 ccm Pressaft + 4 g Rohrzucker bilden $CO_2$ in 24 Stunden | 10 ccm Pressaft reduzieren 0·5 ccm 1%ige Methylenblaulösung in |
|---|---|---|
| Pressaft frisch | 0·503 | 2 Minuten |
| „ 24 Stunden alt | 0·201 | 4 „ |
| „ 48 „ „ | 0·093 | 6 „ |
| „ 72 „ „ | 0·071 | 20 „ |

„Wie man aus der Tabelle sieht, ist hier nach 72 Stunden ein fast vollkommenes Sistieren der Gärwirkung erfolgt; gleichzeitig ist aber auch die

[1]) Zitiert nach Buchner, Zymasegärung 1903, 347. 348.

Reduktionszeit des Pressaftes so verlängert, wie sie sonst nur bei erhitztem Pressaft beobachtet wird." „Solche Trockenpräparate, die beim Lagern ihre Gärkraft verloren hatten, wirkten auch nicht mehr reduzierend". „Die begünstigende Wirkung, welche die Suspensionen in Bouillon auf die Reduktion der Dauerhefe ausübt, tritt auch bei der Gärung hervor . . ." „Es soll hierdurch nicht etwa bewiesen werden, dass Gärung und Reduktion durch das gleiche Enzym hervorgerufen wird. Aber die Tatsache, dass die beiden Erscheinungen augenscheinlich durch dieselben Momente beeinflusst werden, legt jedenfalls den Gedanken sehr nahe, dass auch die Reduktion, ebenso wie Gärung durch die Zymase hervorgerufen wird, auf der Wirkung eines enzymartigen Körpers beruht, der für gewöhnlich in der Leibessubstanz der Zellen eingeschlossen ist."

9. Beide Vorgänge zeigen ein ähnliches Verhalten dem Schwefel gegenüber. Hefe sowohl wie Zymase vermag, mit Schwefelblumen oder Natriumthiosulfat verrührt, $H_2S$ zu entwickeln[1]), ferner hat Rubner[2]) unter der gleichen Bedingung das Auftreten von Merkaptan gefunden. Auch für die rein chemische Gärung liess sich ähnliches beobachten. Wurde Schwefel oder Natriumsulfit zu der rhodiumhaltigen Aldehyd-Ameisensäuremischung zugegeben, so erfolgte ebenfalls eine Einbeziehung des Schwefels in die Reaktion; es entstanden Reduktionsprodukte: Schwefelwasserstoff entwich, und daneben trat ein intensiver Geruch nach einer organischen, schwefelhaltigen Substanz auf.

10. Eine besondere Parallele der beiden Vorgänge scheint mir schliesslich noch die kürzlich von F. Ehrlich[3]) aufgefundene Vergärbarkeit der Aminosäuren zu bieten. Dieser Vorgang, der ebenfalls zur Bildung von Alkoholen führt, entspricht der Bruttogleichung:

$$X.CHNH_2.COOH + H_2O = X.CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

Zur Erklärung dieser Reaktion wird es nun von Ehrlich als eine „Möglichkeit, die gerade die Entstehung gewisser Nebenprodukte bei der Gärung erklären würde", bezeichnet, dass sich zunächst unter Freiwerden von Ammoniak die entsprechende Oxysäure bildet, und dass diese sich dann, in Analogie zum Spaltungsprozess der Milchsäure, in Aldehyd und Ameisensäure, weiter zerlegt:

---

[1]) Buchner, Zymasegärung S. 342 und 343.

[2]) Archiv f. Hygiene **19**, 136.

[3]) Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerindustrie **55**, 592 und Biochem. Zeitschr. **1**, 31.

$$\frac{CH_3}{CH_3}>CH.CH_2.CHNH_2.COOH \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} \frac{CH_3}{CH_3}>CH.CH_2.CHOH.COOH$$

Amidosäure (Leucin) Oxysäure (Leucinsäure)

$$\frac{CH_3}{CH_3}>CH.CH_2CHO \;\vdots\; HCOOH$$

Isovaleraldehyd Ameisensäure

Diese Annahme, bei der sodann nach Ehrlich durch die Reduktase der Hefe die Überführung des Aldehyds in den Alkohol und durch die Oxydase der Hefe die Umbildung der Ameisensäure in Kohlensäure erfolgen würde, bietet die weitgehendste Analogie zu dem von mir gefundenen Gärungsschema. Durch Akzeptierung dieser Auffassung, die wegen des oben angezeigten leichten Eintritts der erforderlichen Umsetzung zwischen dem Aldehyd und der Ameisensäure noch im besondern Masse an Wahrscheinlichkeit gewinnt, würde die Verwandtschaft dieses Prozesses mit der Zuckergärung gegeben sein. Das Vorhandensein gerade dieser Beziehung will mir nun als eine Stütze für die Vermutung erscheinen, dass auch die enzymatische Gärung den gleichen Weg geht, wie die von mir gezeigte rein chemische Umsetzung des Zuckers zu Alkohol und Kohlensäure.

So auffallend auch die in den vorstehenden Punkten zutage tretenden Analogien sind, und so sehr sie auf eine Verwandtschaft der rein chemischen Gärung mit der durch die Zymase bewirkten Zuckerspaltung hinzudeuten scheinen, so ist doch bei der Beurteilung dieser Verhältnisse die Beobachtung äusserster Vorsicht geboten. Die Entscheidung darüber, ob in beiden Fällen der gleiche Weg des Abbaues eingehalten wird, kann nur auf experimentellem Wege erbracht werden. Ich möchte bemerken, dass ich zurzeit mit der Prüfung dieser Frage beschäftigt bin, und dass ich hoffe, in einer weitern Abhandlung demnächst auch über diese Angelegenheit berichten zu können.

Es verbleibt noch, die andern Arten der Zuckergärung von dem neu gewonnenen Standpunkt aus einer kurzen Betrachtung zu unterziehen.

Für die Milchsäuregärung ist in Übereinstimmung mit frühern Beobachtern das Analogon in der als „Säurespaltung“ bezeichneten Form des Zuckerabbaues gegeben. Auch hier liesse sich zwischen dem enzymatischen und dem enzymfreien Bildungsweg eine ähnliche Parallele ziehen. Ich möchte mich jedoch auf die Anführung der beiden markantesten Analogien beschränken. Zunächst ist zu bemerken, dass auch

hier für beide Arten der Vorgänge die Hydroxylionen eine Rolle spielen, und zwar tritt die Bedeutung derselben bei diesen Prozessen, verglichen mit den entsprechenden Verhältnissen bei der Alkoholgärung, in noch erhöhtem Masse hervor. Für die rein chemische Milchsäurebildung ist hohe Alkalikonzentration Vorbedingung. Der enzymatische Prozess lässt gleichfalls eine ausgesprochene Abhängigkeit von den Hydroxylionen erkennen: Buchner und Meisenheimer[1]), welche das Milchsäureenzym als Aceton-Dauerpräparat isolierten, fanden es in Gegenwart von Calciumcarbonat sehr aktiv, gegen freie Säure jedoch in hohem Grade empfindlich. Der zweite Punkt des Vergleiches bezieht sich auf den Grad der Reinheit der Reaktionen. Ebenso wie es bei dem katalytisch-chemischen Zuckerabbau zu Milchsäure infolge der allgemeinen Bevorzugung der Aldehydspaltung nicht gelingt, das reichliche Entstehen anderer Produkte auszuschliessen, so ist es auch bei der enzymatischen Milchsäuregärung schwer, resp. unmöglich, den Vorgang rein zu erhalten. Nicht nur bei den Pilzgärungen, auch bei Verwendung des Milchsäureenzyms[2]) will es nicht gelingen, anderweitige Zersetzungen, z. B. die Alkoholbildung ganz hintanzuhalten. Für gewöhnlich macht bei den als „Milchsäuregärung“ bezeichneten Prozessen die Gesamtheit der Nebenprodukte einen beträchtlichen Bruchteil aus.

Die Essigsäuregärung, eine „Oxydationsgärung“, für welche von Buchner und Meisenheimer[3]) ebenfalls ein besonderes Enzym aufgefunden wurde, findet in meinem obigen Versuche mit dem $H_2O_2$-Zusatz einen vergleichbaren Vorgang. Sie lässt sich in ihrem Endeffekt rein chemisch in einfacher Weise reproduzieren, wenn bei der im Alkali erfolgenden Aldehydspaltung, sei es nun durch $H_2O_2$ oder durch Verwendung eines Oxydationskatalysators für die sofortige Oxydierung des Aldehyds zu Essigsäure Sorge getragen wird.

Eine Sonderstellung scheint der Buttersäuregärung zuzukommen. Ihr Ausgangsmaterial ist meist nicht der Zucker, sondern die schon fertig gebildete Milchsäure; jedoch vermag der erstere auch in einem kontinuierlichen Gärungsprozess Buttersäure zu liefern, ein Vorgang,

---

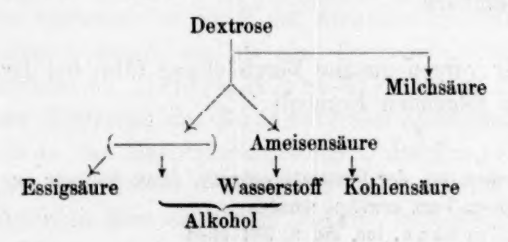
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 634. Ähnlich lauten auch die Befunde anderer Autoren, z. B. von Stoklasa, der ein entsprechendes Enzym aus tierischem Gewebe isolierte. Es sei jedoch bemerkt, dass diese Beziehung keine ausnahmslose Regel bildet. Zwar genügen im allgemeinen bereits 0·07% Salzsäure, um die Gärung zum gänzlichen Aufheben zu bringen; im menschlichen Magen vermag jedoch eine solche noch bis zu einem Gehalt von 0·16% $HCl$ vor sich zu gehen.

[2]) Vergl. Stoklasa, Cerny und Jelinak, Biochemisches Centralbl. **1**, 358.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 634.

von dem sich zurzeit nicht entscheiden lässt, ob er mit Regelmässigkeit über die Zwischenstufe Milchsäure verläuft. Aber selbst dieser Gärungsprozess hat in einem Duclauxschen Versuch[1]) eine rein chemische Parallele erhalten: Versetzt man eine Laktatlösung mit Quecksilberoxyd oder einem Quecksilberoxydsalz und lässt auf sie bei Zimmertemperatur Sonnenlicht einwirken, so entsteht Buttersäure. Also auch hier ist der Nachweis geführt, dass sich in einem rein chemischen Prozess von demselben Ausgangsmaterial aus der gleiche Stoff gewinnen lässt, wie sonst durch die Gärung.

Ein ganz besonderes Interesse verdient aber der Umstand, dass auch eine Art „Ameisensäuregärung"[2]) der Glykose beobachtet werden konnte. Omelianski[3]), welcher den Gärungsprozess des Bacterium formicicum untersuchte, fand hierbei als Produkte: viel Ameisensäure, daneben Alkohol, Milchsäure und Essigsäure; die Ameisensäure zersetzte sich jedoch sehr bald weiter in Wasserstoff und Kohlensäure. Ferner konnte von Kobert[4]) aus Ameisen, Regenwürmern und andern niedern Tieren ein spezifisches Enzym, das Formenzym, erhalten werden, welches aus Glykose und auch andern Kohlehydraten kleine Mengen Ameisensäure entstehen lässt. Es liegt hier eine Gärungsart vor, welche in der eklatantesten Weise die Analogie zum rein chemischen Abbau des Zuckers zu erkennen gibt. Denn die Produkte, die auf der einen Seite unter der spezifischen Wirksamkeit des Bakteriums, resp. des Enzyms entstehen, entsprechen in weitgehendstem Masse denjenigen, welche aus dem Zucker durch die Einwirkung der Hydroxylionen erhalten werden konnten. Ordnet man die genannten Produkte der Ameisensäuregärung nach ihrem vermutlichen genetischen Zusammenhang, so ergibt sich ein Schema, welches sich fast in nichts von dem oben aufgestellten Paradigma der rein chemischen Zuckerzersetzung unterscheidet:




[1]) Compt. rend. **103**, 882; **104**, 295.
[2]) Vergl. Lippmann, loc. cit. 1894.
[3]) Chemiker-Zeitung **28**, Ref. 27.
[4]) Biochem. Centralblatt **2**, 37.

Betrachtet man dieses Schema, welches nach Einsetzung des Acetaldehyds in die freigebliebene Lücke auch für den von mir gezeigten chemischen Zuckerabbauprozess gültig ist, so muss es auffallen, dass sämtliche der genannten Gärungsarten des Zuckers[1]) mit ihrem Hauptprodukt in einer Stufe dieser Zusammenstellung vertreten sind. Ja man kann umgekehrt sagen, dass jeder Stufe dieses Gesamtprozesses eine spezielle Gärungsform entspricht: wir haben eine Milchsäuregärung, eine Ameisensäuregärung, eine Alkoholgärung und eine Essigsäuregärung. Die einzige Form, die zu fehlen scheint, ist die „Aldehydgärung“. Aber selbst dieser Stoff tritt bei den verschiedensten Arten der Gärung (Alkoholgärung[2]), Milchsäuregärung[3]) u. a.) als ein „Nebenprodukt“ auf. Kleine Mengen dieser Substanz pflegen so gut wie regelmässig den Gärungsprozess zu begleiten; ja, bei einigen Gärungserregern, z. B. der Monica albicans [Linossier[4])], Bac. suaveolus [Sclava und Gossio[5])] und Amylobakter aethylicus [Duclaux[6])] erscheint sogar der Acetaldehyd als einer der wesentlichsten Produkte. Da man jedoch gewöhnt ist, ihn als ein sekundäres Umwandlungsprodukt des Alkohols, d. h. als eine nachträglich unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes aus dem Alkohol hervorgegangene Substanz zu betrachten, so hat man diesem Stoffe eine verhältnismässig nur geringe Aufmerksamkeit zugewandt. Ob aber diese Auffassung die richtige ist, oder ob nicht vielmehr, wie es schon Schützenberger und Destrem[7]), und andere auf Grund von Gärversuchen bei Sauerstoffabschluss annehmen, und wie es auch mir scheinen will, der hier gefundene Aldehyd ein wahres Gärungsprodukt darstellt, muss unentschieden bleiben. Jedenfalls aber ist es wichtig zu betonen, dass auch dieser Vorgang nicht lediglich von dem Standpunkt der alkoholischen Gärung aus zu betrachten ist, sondern von allgemeinern Gesichtspunkten, wie sie sich aus der vorliegenden Arbeit ergeben.

Die hier vorgenommene Vergleichung führt bei der Zusammenstellung zu dem folgenden Ergebnis:

---

[1]) Abgesehen von der Buttersäuregärung, deren Stellung zur Milchsäuregärung jedoch schon oben kurz erwähnt wurde.

[2]) Vgl. Lippmann, loc. cit. S. 381 oben.

[3]) Vgl. Lippmann, loc. cit. S. 414ff.

[4]) Bull. de la société chim. III, 4. 697.

[5]) Compt. rend. **91**, 253.

[6]) Compt. rend. **96**, 122.

[7]) Jahresbericht der Chemie 1879, 1007.

Sämtliche genannte Gärungsarten, die Alkoholgärung, die Milchsäuregärung, die Essigsäuregärung und die Ameisensäuregärung (sowie die hypothetische „Aldehydgärung") sind hinsichtlich der Hauptprodukte ihrer Endstufen durch rein chemische Massnahmen reproduzierbar. Sie erweisen sich in der Form, in welcher sie chemisch reproduziert werden konnten, als Abarten eines und derselben Gesamtvorganges, als Spezialfälle der im Schema skizzierten Zuckerzersetzung.

Über den Ablauf der eigentlichen Gärungsvorgänge, die übrigens gerade so wie die genannten rein chemischen Prozesse in ihren einzelnen Arten keine strenge Isolierung aufweisen, sondern durch die mannigfachsten Übergangsformen miteinander in Beziehung stehen, ist jedoch auf Grund des vorliegenden Materials kein abschliessendes Urteil möglich.

Immerhin macht es auch jetzt schon die ganz ausserordentlich weitgehende Analogie der Vorgänge in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Wirkung der Gärungsenzyme sich auf ähnlichen Wegen betätigt, auf denen hier, beschleunigt durch den Einfluss von Katalysatoren, der „freiwillige" Abbau des Zuckers vor sich ging. Wie auch die weitern Untersuchungen über die Wege der enzymatischen Gärungen ausfallen werden, die Tatsache bleibt gesichert, dass die „Gärung" des Zuckers an sich ein rein chemischer Prozess ist, dass er sich loslösen lässt von jedwedem Zusammenhang mit zellulären Produkten. Die Enzyme erscheinen daher hier wie bei sonstigen Prozessen nur als eine besondere Abart der Katalysatoren; zwar sind sie in ihrem komplizierten Aufbau an ein organisches Substrat gebunden und besitzen im Zusammenhang damit eine ungleich viel feinere Nuancierungsfähigkeit ihrer Wirkung, aber etwas absolut Fremdartiges braucht nicht mehr für sie postuliert zu werden. Zu dem wechselvollen Streit der Anschauungen über die Gärung ist ein Beitrag geliefert, der als eine Fortsetzung der alten rein chemischen Auffassungen Liebigs, Hoppe-Seylers und Traubes erscheint und einen Weiterbau der Buchnerschen Zymaselehre darstellt. Es ist wenigstens in den Hauptzügen gelungen, das Traubesche Ziel[1]) zu erreichen, „die ins Gebiet der Physiologie versetzten Gärungserscheinungen wieder in ihre chemische Heimat zurückzuführen", und zwar auf einem Wege, auf den schon Schönbein[2]) verwies, wenn er die Gärung als ein „Zerfallen des Traubenzuckers in Weingeist und

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 116.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1, 89. 323 und 335 (1863).

Kohlensäure unter dem Berührungseinfluss der Hefe" und die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds als das „Urbild aller Gärung" bezeichnete.

Die vorstehende Arbeit wurde mit gütiger Erlaubnis des Herrn Geheimrats Professor Ostwald im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig in der Zeit von Oktober 1905 bis August 1906 ausgeführt.

Da ich bei meinen Arbeiten in ganz besonders hohem Masse mich des sehr förderlichen Rates und der ständigen Unterstützung von seiten des Herrn Assistenten Dr. H. Freundlich erfreuen durfte, so betrachte ich es als eine angenehme Pflicht der Dankbarkeit, seiner Mitarbeit an dieser Stelle zu gedenken.

Des fernern bin ich dem p. t. stellvertretenden Direktor, Herrn Subdirektor Prof. Luther, für das mir stets liebenswürdigst erwiesene Interesse und mancherlei Anregung zu grossem Danke verpflichtet.

# Die Agglutination und verwandte Reaktionen in physikalischer Hinsicht. I.

Von

**B. H. Buxton und Philip Shaffer**[1]).

(Aus dem Department of Experimental Pathology, Cornell University Medical College New-York).

In neuerer Zeit ist dem Phänomen der Bakterienagglutination von seiten der physikalischen Chemiker viel Aufmerksamkeit geschenkt worden. Sie haben diese Erscheinung als der Ausflockung unorganisierter Suspensionen durch Elektrolyte sehr ähnlich betrachtet[2]). Von den Forschern, welche die wichtigsten Arbeiten in dieser Richtung ausgeführt haben, seien hier Bechhold, Biltz, Neisser und Friedemann erwähnt, und von diesen Autoren hat besonders Bechhold die Ausflockung von Mastixsuspensionen mit denjenigen von Bakterien (Typhusbazillen) und Agglutininbakterien (auch vom Typhus) verglichen. Er kam zu dem Schluss, dass zwischen der durch Elektrolyte bewirkten Ausflockung unorganisierter Suspensionen, welche unter dem Einfluss des elektrischen Stromes zur Anode wandern, und der Ausflockung oder Agglutination von Bakterien kein wesentlicher Unterschied bestehe.

In dem hiesigen Laboratorium ist eine Untersuchung dieses Gegenstandes unternommen worden, in der Hoffnung, etwas mehr Licht auf die physikalische Seite der interessanten Frage der Agglutinierung zu werfen und den Grad der Ähnlichkeit zwischen der Agglutination von Bakterien und der Fällung unorganisierter Suspensionen zu bestimmen.

Der Kürze halber wollen wir den Ausdruck „Ausflockung“ zur Bezeichnung der Fällung und des Absetzens sowohl der Bakterien, als auch der andern Suspensionen gebrauchen.

Um die Richtigkeit von Bechholds oben angeführten Schluss-

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Bechhold, Diese Zeitschr. **48**, 385 (1904). — Biltz, Diese Zeitschr. **48**, 615 (1904). — Neisser und Friedemann, Münchner mediz. Wochenschrift **51**, 827 (1904).

folgerungen beurteilen zu können, begannen wir damit, viele seiner Versuche zu wiederholen, wobei wir uns so nahe als möglich an seine Methoden hielten.

Die benutzten Suspensionen waren die folgenden:

**Mastix.** Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung von Mastixharz wurde die „Ausgangs"-Suspension hergestellt, indem 10 ccm unter Umrühren langsam zu 90 ccm reinem, dreifach destilliertem Wasser gegeben wurden. Die Suspension wurde dann filtriert und 10 ccm davon nochmals mit 90 ccm Wasser verdünnt. Diese dünne Suspension, welche als „$^1/_{10}$-Mastix" bezeichnet werden soll, zeigte ungefähr den gleichen Grad von Trübung, wie die benutzten Bakteriensuspensionen.

**Bakterien.** Agarkulturen von Typhusbazillen wurden in 0·5 % Formalin enthaltendem, destilliertem Wasser suspendiert und durch Dialyse von Salzen befreit. Solche Suspensionen wurden vor ihrer Verwendung zu den Versuchen mit reinem Wasser möglichst zu dem gleichen Grad von Trübung verdünnt.

**Agglutininbakterien.** Typhusbazillen wurden durch Dialyse von Salzen befreit und mit dialysiertem Immunserum behandelt. Es tritt keine Ausflockung ein, aber das „Agglutinin verankert sich an den Bazillen", welche dann zentrifugiert und zur Entfernung des Serums mit reinem Wasser gewaschen werden[1]. So behandelte Bakterien werden „Agglutininbakterien" genannt. In seltenen Fällen kann sogar bei dem dialysierten Material ein geringer Grad von Ausflockung eintreten, und in solchen Fällen ist es wünschenswert, die endgültige Suspension durch Watte zu filtrieren, um sie von Klümpchen zu befreien.

Die salzfreien Suspensionen dieser drei Substanzen, Mastix, Bakterien und Agglutininbakterien flocken nicht freiwillig aus, obgleich die beiden letztern sich sehr langsam absetzen können; aber auf Zusatz eines Elektrolyten zu den Suspensionen können sie, je nach gewissen Bedingungen, die später besprochen werden sollen, ausgeflockt werden oder nicht.

Tabelle 1 gibt die niedrigsten Konzentrationen verschiedener Elektrolyte an, welche ausreichen, um die erwähnten Suspensionen bei

[1] Agglutininbakterien sind auch häufig hergestellt worden, ohne das Serum und die Bakteriensuspensionen vorher zu dialysieren; aber wenn Salze zugegen sind, werden die Bakterien vollständig zusammengeflockt, und es ist schwierig, die Klumpen zu verteilen und eine homogene Suspension zu erhalten. Aus diesem Grunde schien es wünschenswert, Agglutininbakterien in der oben angegebenen Weise herzustellen. Auf beide Weisen gewonnen, verhalten sich die Agglutininbakterien ganz gleichartig.

Zimmertemperatur in 24 Stunden auszuflocken. In Parallelkolonnen sind die Resultate von Bechhold angeführt. Zu einem Kubikzentimeter der in der oben beschriebenen Weise hergestellten Suspensionen wurde 1 ccm der Elektrolytlösung hinzugefügt. Die Elektrolytkonzentrationen werden in den Tabellen immer für die Endkonzentrationen angegeben und sind in Milligrammäquivalenten pro Liter ausgedrückt.

Tabelle 1.

Flockungsgrenzen.

| Milligr.-Äquivalente pro Liter | $^1/_{10}$-Mastix | | Bakterien | | Agglutininbakterien | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Bechhold* | Unsere Messungen | *Bechhold* | Unsere Messungen | *Bechhold* | Unsere Messungen |
| Säuren | | | | | | |
| $HCl$ | 10 | 2 | 1 | 1 | 0·5 | 0·5 |
| $H_2SO_4$ | 10 | 2 | 1 | 1 | 0·25 | 0·2 |
| $HNO_3$ | | 2 | | 1 | | 0·2 |
| $CH_3COOH$ | 500 | 500 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $(COOH)_2$ | | 4 | | 1 | | 0·5 |
| Alkalien | | | | | | |
| $KOH$ | $\infty$ | ½ ges.=++ | $\infty$ | $\infty$ | $\infty$ | |
| $NaOH$ | | ½ ges.=++ | | $\infty$ | | |
| $NH_4OH$ | | $\infty$ | | $\infty$ | | |
| $Ba(OH)_2$ | 50 | 50 | 25 | $\infty$ | 25 | $\infty$ |
| Salze | | | | | | |
| $NaCl$ | 1000 | 500 | $\infty$ | $\infty$ | 25 | 30 |
| $NaNO_3$ | | 500 | | $\infty$ | 25 | 10 |
| $Na_2SO_4$ | | 500 | | $\infty$ | 50 | 5 |
| $NaC_2H_3O_2$ | | 500 | | $\infty$ | | 10 |
| $KCl$ | | 250 | | $\infty$ | | 10 |
| $KNO_3$ | | 500 | | $\infty$ | | 10 |
| $K_2SO_4$ | | 500 | | $\infty$ | | 5 |
| $K_6Fe_3(CN)_{12}$ | | 500 | | $\infty$ | | 10 |
| $NH_4Cl$ | | 250 | | $\infty$ | | 10 |
| $NH_4NO_3$ | | 250 | | $\infty$ | | 10 |
| $(NH_4)_2(COO)_2$ | | 250 | | $\infty$ | | 5 |
| $AgNO_3$ | 125 | 30 | 25 | 30 | 1 | 0·5 |
| $BaCl_2$ | 50 | 33 | $\infty$ | $\infty$ | 5 | 10 |
| $Ba(NO_3)_2$ | 50 | 33 | | $\infty$ | | 2 |
| $CaCl_2$ | 50 | 25 | $\infty$ | $\infty$ | 5 | 5 |
| $Ca(NO_3)_2$ | 50 | 25 | | $\infty$ | | 10 |
| $MgCl_2$ | | 40 | | $\infty$ | | 10 |
| $Mg(NO_3)_2$ | 100 | 25 | | $\infty$ | | 10 |
| $MgSO_4$ | 100 | 50 | $\infty$ | ges.=++? | 2·5 | 4 |

| mg-Äquivalente pro Liter | $^1/_{10}$-Mastix | | Bakterien | | Agglutininbakterien | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Bechhold* | Unsere Messungen | *Bechhold* | Unsere Messungen | *Bechhold* | Unsere Messungen |
| $ZnCl_2$ | | 10 | | ∞ | | 1 |
| $Zn(NO_3)_2$ | 50 | 30 | | ∞ | | 1 |
| $ZnSO_4$ | 100 | 10 | 10 | ∞ | 1 | 1 |
| $CuCl_2$ | 10 | 5 | 2·5 | 5 | 0·5 | 0·5 |
| $Cu(NO_3)_2$ | 5 | 2 | | 2 | | 0·2 |
| $CuSO_4$ | 10 | 5 | 2·5 | 2·5 | 1 | 0·5 |
| $Cu(C_2H_3O_2)_2$ | 5 | 5 | | 5 | | 1 |
| $Pb(NO_3)_2$ | 5 | 2·5 | 2·5 | 1 | 0·1 | 0·5 |
| $Pb(C_2H_3O_2)_2$ | | 4 | | 2 | | 1 |
| $CoCl_2$ | | 30 | | ∞ | | 1 |
| $Co(NO_3)_2$ | 50 | 30 | ? | ∞ | 2·5 | 1 |
| $Ni(NO_3)_2$ | 50 | 30 | | ∞ | 2·5 | 2 |
| $HgCl_2$ | ∞ | ∞ | 2·5 | ∞ | 0·5 | 1 |
| $Al_2Cl_6$ | | 0·25 | | 1·0 | | 0·5 |
| $Al_2(NO_3)_6$ | 5·5 | 0·05 ? | | 0·5 | | 0·2 |
| $Al_2(SO_4)_3$ | 0·5 | 0·085 ? | 0·25 | 0·5 | 0·25 | 0·2 |
| $Fe_2Cl_6$ | 1 | 0·25 | | 1 | | 0·2 |
| $Fe_2(NO_3)_6$ | 1 | 0·25 | | 0·5 | | 0·1 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 0·5 | 0·125 | 0·5 | | 0·1 | |
| Eisenalaun | | 5 | | 0·5 | | 0·2 |
| $Cr_2Cl_6$ | | 0·25 | | 1 | | 0·5 |

Die Unterschiede zwichen unsern Resultaten und denjenigen Bechholds können vielleicht daher rühren, dass wir die minimalen Fällungskonzentrationen innerhalb engerer Grenzen bestimmt haben. Im grossen und ganzen aber stimmen die Zahlen in allen Reihen so gut überein, dass eine wesentliche Abweichung unserer Versuchsbedingungen von den Bechholdschen nicht wahrscheinlich ist.

Nach Ansicht von Bechhold und von Neisser und Friedemann tragen suspendierte Teilchen von Mastix und von Bakterien eine negative Elektrizitätsladung und wandern beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch die Suspensionen zur Anode.

Bechhold schliesst daher, dass in beiden Fällen die Ausflockung hauptsächlich auf der Neutralisation der negativen Ladungen auf den Partikeln durch die Ladungen der positiven Ionen beruht, und dass nur die positiven Ionen für die Ausflockung in Betracht kommen. Nach

Bechhold wandern Agglutininbakterien nicht zur Anode, sondern flocken zwischen den Elektroden aus. Sie sind daher mit keiner elektrischen Ladung versehen.

Die folgenden Faktoren sind nach Bechhold von Einfluss auf das Ausflockungsvermögen der positiven Ionen:

1. Der Grad der elektrolytischen Dissociation: je grösser die Dissociation, desto grösser die Flockwirkung. 2. Die Valenz: die Flockwirkung nimmt mit steigender Valenz zu. 3. Die Beweglichkeit des Ions: das $H^{\cdot}$-Ion verursacht die Flockung viel leichter, als die langsamer wandernden Ionen. 4. Die elektrolytische Zersetzungsspannung: je niedriger die Zersetzungsspannung, desto stärker die Flockwirkung.

1. Der Grad der elektrolytischen Dissociation. Da die Wirksamkeit des Kations von der Summe zweier oder mehrerer dieser Faktoren herrühren kann, so ist es nicht leicht festzustellen, wie weit ein einzelner Faktor an der Ausflockung beteiligt ist; indessen scheint es uns nach unsern Ergebnissen, dass der Dissociationsgrad nur einen Einfluss von untergeordneter Bedeutung ausüben kann. In den von Bechhold erwähnten Fällen von Merkurichlorid und Essigsäure und von andern sehr wenig dissociierten Substanzen mag dieser Faktor von einiger Wichtigkeit für die Ausflockung von Mastix sein. Aber abgesehen von derartigen Ausnahmen ist kein sehr ausgesprochener Unterschied in dem Dissociationsgrad der verschiedenen untersuchten Salze vorhanden, obwohl grosse Unterschiede in ihrem Ausflockungsvermögen bestehen. Zink-, Kupfer- und Magnesiumsulfat sind ungefähr gleichstark dissociiert, und sie sind bei Verdünnungen in der Nähe und oberhalb der Fällungsgrenze weniger dissociiert, als die entsprechenden Salze anderer Säuren. Die Fällungsgrenzen sind indessen sehr wenig, wenn überhaupt, verschieden von den Grenzen bei Salzen dieser Basen mit andern Säuren.

2. Valenz. Wenn wir die Wirksamkeit der ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen betrachten, so zeigt sich, dass bei Kationen eine entschiedene Tendenz des Ausflockvermögens vorliegt, mit der Valenz zuzunehmen. Linder und Picton[1]) haben bei ihren Versuchen über die Koagulation anorganischer Hydrosole durch Sulfate beobachtet, dass das Verhältnis des Koagulationsvermögens des Kations das folgende war:

| einwertige | zweiwertige | dreiwertige |
|---|---|---|
| 1 | 35 | 1023 |

Whetham[2]) hat hierfür eine geistreiche Erklärung gegeben, indem er

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. **67**, 63 (1895).
[2]) Theory of solutions S. 395 (1902).

auf mathematischem Wege zeigte, dass für das Koagulationsvermögen in seiner Abhängigkeit von der Wertigkeit das Verhältnis $1:x:x^2$ zu erwarten wäre. Setzt man $x = 32$, so ergibt sich das Verhältnis 1 : 32 : 1024, welches mit den von Linder und Picton tatsächlich erhaltenen Resultaten sehr gut übereinstimmt. Schulze[1]) fand in einer ziemlich ähnlichen Reihe das Verhältnis 1 : 39 : 1650. Nimmt man $x = 40$ an, so sollte sich theoretisch das Verhältnis 1 : 40 : 1600 ergeben.

Unsere Zahlen für Mastix können ohne viel willkürliche Manipulationen mit den obigen Resultaten in Übereinstimmung gebracht werden. In Tabelle 2 sind die Metalle in der Reihenfolge ihrer Lösungstensionen angeordnet, und wir finden, dass die dem dreiwertigen Eisen und Aluminium am nächsten stehenden, die zweiwertigen Metalle Zink und Kobalt sind. Es befinden sich in ihrer Nähe keine einwertigen Salze, so dass wir gezwungenermassen Kalium und Natrium als Beispiele einwertiger Kationen nehmen müssen. Wenn wir jedoch den Einfluss der Lösungstensionen soweit als dies möglich ist, ausschliessen, so finden wir aus Tabelle 1 als untere Grenzwerte für Mastix:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mittel | für | *K, Na* | ungefähr | 500 | mg-Äquivalente | pro Liter |
| „ | „ | *Zn, Co* | „ | 15 | „ | „ „ |
| „ | „ | *Al, Fe* | „ | 0·4 | „ | „ „ |

Hieraus berechnen sich die relativen Ausflockungswerte:

| Einwertige | Zweiwertige | Dreiwertige |
|---|---|---|
| 1 | 33 | 1250 |

Setzt man $x = 35$, so würden die theoretischen Werte 1 : 35 : 1225 sein. Diese Zahlen sind auf jeden Fall von der gleichen Grössenordnung wie die früher für die Koagulation kolloidaler Lösungen angeführten.

Bezüglich der Bakterien und der Agglutininbakterien können indessen keine derartigen mathematischen Beziehungen zwischen den Metallen verschiedener Wertigkeit aufgestellt werden. Es scheint hier eine nur wenig ausgesprochene oder gar keine Beziehung zwischen dem Ausflockvermögen und der Wertigkeit zu bestehen; vielleicht ein Fingerzeig dafür, dass Elektrolyte auf Mastix und auf Bakterien nicht in einer streng vergleichbaren Weise wirken.

3. Beweglichkeiten der Ionen. Dies kann in einigen Fällen ein wichtiger Faktor sein. Säuren, mit ihrem sehr schnell wandernden $H^{\cdot}$-Ion, haben eine sehr starke Ausflockwirkung. Dagegen ist das Ausflockungsvermögen anderer Kationen durchaus nicht mit ihren Beweglichkeiten vergleichbar.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431 (1882).

4. Elektrolytische Lösungstension. Tabelle 2 gibt die Spannungsreihe der Metalle und die *mg*-Äquivalente pro Liter der entsprechenden Salze, welche erforderlich sind, um $^1/_{10}$ Mastix in 24 Stunden auszuflocken. Wegen der grossen Unterschiede der Konzentrationen der verschiedenen Salze kann nicht einmal ein ungefährer Wert des Potentials für jedes einzelne Metall angegeben werden, doch sind die relativen Stellungen in der Reihe wahrscheinlich richtig. Eine Betrachtung der Tabelle 2 zeigt im allgemeinen eine Neigung zu einer höhern Ausflockungsgrenze bei denjenigen Salzen, deren Kationen ein niedriges elektrolytisches Potential haben. Die zwei ausgesprochenen Unregelmässigkeiten sind die Salze von Eisen und Aluminium, die Mastix bei viel grössern Verdünnungen ausflocken, als es ihre Stelle in der Spannungsreihe andeuten würde. Unzweifelhaft hat die Dreiwertigkeit des Kations grossen Einfluss auf die Verschiebung dieser Salze aus ihrer natürlichen Stellung in der Spannungsreihe, und wie wir später sehen werden, muss noch mit einem dritten Faktor — der Hydrolyse — gerechnet werden.

Tabelle 2.

Elektrische Spannungsreihe. Flockungsgrenzen mit $^1/_{10}$-Mastix. mg-Äquivalente pro Liter.

| Anionen → Kationen ↓ | *Cl* | $NO_3$ | $SO_4$ | Acetat |
|---|---|---|---|---|
| $K^{\cdot}$ | 250 | 500 | 500 | |
| $Na^{\cdot}$ | 500 | 500 | 500 | 500 |
| $Ba^{\cdot\cdot}$ | 33 | 33 | | |
| $Sr^{\cdot\cdot}$ | 33 | | | |
| $Ca^{\cdot\cdot}$ | 25 | 35 | | |
| $Mg^{\cdot\cdot}$ | 40 | 25 | 50 | |
| $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ | 0·5 | ? | ? | |
| $Zn^{\cdot\cdot}$ | 10 | 30 | 10 | |
| $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ | 0·25 | 0·25 | 0·125 | |
| $Co^{\cdot\cdot}$ | 30 | 30 | | |
| $Ni^{\cdot\cdot}$ | | 30 | | |
| $Pb^{\cdot\cdot}$ | | 2·5 | | |
| $H^{\cdot}$ | 2 | 2 | 2 | 500 |
| $Cu^{\cdot\cdot}$ | 5 | 2 | 5 | 5 |
| $Hg^{\cdot\cdot}$ | $\infty$ | | | |
| $Ag^{\cdot}$ | | 30 | | |

Die Ausflockungswirkung von Kationen auf Mastix scheint sicher eine Funktion der Zersetzungsspannung der Metalle zu sein, und dies kann die Schwankungen innerhalb der ein- und zweiwertigen Gruppen erklären. Silber, obgleich von derselben Wertigkeit wie Kalium und Natrium, flockt bei hohen Verdünnungen aus, was von seiner niedrigen

Zersetzungsspannung herrühren dürfte. Die gleiche Erklärung kann für die relativen Ausflockungswerte solcher zweiwertiger Ionen, wie Kupfer und Blei, im Vergleich zu denjenigen von Calcium und Baryum gegeben werden. Die Tatsache, dass Quecksilber mit seiner niedrigen Zersetzungsspannung keinerlei Wirkung auf Mastix ausübt, kann, wie Bechhold ausführt, auf den geringen Dissociationsgrad zurückgeführt werden.

Es sei hier bemerkt, dass Matthews[1]) und Mc Guigan[2]) in unlängst erschienenen Abhandlungen grosses Gewicht auf die Bedeutung der Zersetzungsspannung für die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte und den Einfluss von Elektrolyten auf Enzymwirkungen gelegt haben.

Tabelle 3 gibt die elektrische Spannungsreihe der Metalle an und das Ausflockungsvermögen ihrer Salze Bakterien und Agglutininbakterien gegenüber.

Tabelle 3.

**Elektrische Spannungsreihe. Flockungsgrenzen für Bakterien und Agglutininbakterien.**

| | Normalbakterien | | | | Agglutininbakterien | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Anionen → Kationen ↓ | $Cl$ | $NO_3$ | $SO_4$ | Acetat | $Cl$ | $NO_3$ | $SO_4$ | Acetat |
| $K^{\cdot}$ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | 10 | 10 | 5 | |
| $Na^{\cdot}$ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | 30 | 10 | 5 | 10 |
| $Ba^{\cdot\cdot}$ | ∞ | ∞ | | | 10 | 2 | | |
| $Sr^{\cdot\cdot}$ | ∞ | ∞ | | | 10 | | | |
| $Ca^{\cdot\cdot}$ | ∞ | ∞ | | | 5 | 10 | | |
| $Mg^{\cdot\cdot}$ | ∞ | ∞ | ∞ | | 10 | 10 | 4 | |
| $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ | 1 | 1 | 0·5 | | 0·5 | 0·2 | 0·2 | |
| $Zn^{\cdot\cdot}$ | ∞ | ∞ | ∞ | | 1 | 1 | 1 | |
| $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ | 2 | 0·5 | | | 0·2 | 0·1 | | |
| $CO^{\cdot\cdot}$ | ∞ | ∞ | | | 1 | 1 | | |
| $Ni^{\cdot\cdot}$ | | ∞ | | | | 2 | | 1 |
| $Pb^{\cdot\cdot}$ | | 1 | | 2 | | 0·5 | | |
| $H^{\cdot}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 0·5 | 0·2 | 0·2 | 1 |
| $Cu^{\cdot\cdot}$ | 5 | 2 | 2·5 | 5 | 0·5 | 0·2 | 0·5 | 1 |
| $Hg^{\cdot\cdot}$ | ∞ | | | | 1 | | | |
| $Ag^{\cdot}$ | | 30 | | | | 0·5 | | |

Sieht man wieder von den Merkurisalzen ab, so scheint es, dass eine niedrige Zersetzungsspannung für die Ausflockung der Bakterien nötig ist. Die einzigen Ausnahmen sind Eisen- und Aluminiumsalze, welche sogleich besprochen werden sollen. Es ist indessen beachtenswert, dass alle Salze, die überhaupt Ausflockung der Bakterien bewir-

[1]) Amer. Journ. of Phys. **14**, 203 (1905).
[2]) Amer. Journ. of Phys. **10**, 444 (1904).

ken, dies bei sehr hohen Verdünnungen tun. Dies scheint auf eine chemische Verbindung zwischen den Eiweissstoffen der Bakterien und dem Kation der Schwermetalle hinzudeuten.

Bei den Agglutininbakterien tritt die gleiche allgemeine Neigung zu höhern Flockungsgrenzen bei abnehmender Zersetzungsspannung auf, aber alle Elektrolyte scheinen Agglutininbakterien bei verhältnismässig hohen Verdünnungen auszuflocken, und es bestehen daher viel geringere Unterschiede für die Grenzen verschiedener Salze.

Wir haben nun kurz die vier Hauptfaktoren besprochen, auf welche Bechhold Gewicht legt. Ein fünfter Faktor, der in gewissen Fällen von Wichtigkeit zu sein scheint, ist die Hydrolyse. Ferri- und Aluminiumsalze z. B. sind in Lösung zu einem beträchtlichen Teil hydrolysiert, wodurch zur Entstehung einer grossen Menge $H^{\cdot}$-Ion Veranlassung gegeben wird, und da das $H^{\cdot}$-Ion ein sehr wirksames Ausflockungsmittel ist, so kann auf diese Weise das wirkliche Fällungsvermögen der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sehr erheblich erhöht werden. Wahrscheinlich infolge dieser Eigenschaft sind Aluminium- und Eisensalze befähigt, Normalbakterien auszuflocken, aber der Einfluss des Metallions kann nicht bestimmt ausgeschlossen werden.

Allgemeiner gesagt, es ist schwer, in solchen Lösungen zwischen der Wirkung der $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen und derjenigen der $H^{\cdot}$-Ionen zu unterscheiden. Unsere Versuche haben die Richtigkeit von Bechholds Angabe erwiesen, dass die Hydroxyde von Eisen und Aluminium die Ausflockung von Mastix erheblich verzögern, und es ist wahrscheinlich, dass die aus den genannten Salzen durch Hydrolyse erzeugten undissociierten Hydroxyde die Ausflockung bei gewissen Konzentrationen sogar stärker verzögern, als sie die $H^{\cdot}$-Ionen erhöhen. Die Hydrolyse ist ein wichtiger Faktor und muss bei allen Ausflockungsreaktionen in Betracht gezogen werden.

### Ursachen der Ausflockung.

In Teil III werden wir ausführlich die Ergebnisse einiger Versuche wiedergeben, welche darauf hindeuten, dass die blosse Neutralisation der elektrischen Ladungen wahrscheinlich von geringem direkten Einfluss auf die Ausflockung ist, und wir können es nicht für zulässig halten, die Ausflockung dieser Ursache allein zuzuschreiben. Der Vorgang sowohl bei Mastix, wie bei den Bakterien ist wahrscheinlich ein komplizierter, bei welchem viele Faktoren in Frage kommen, aber es ist nicht unwahrscheinlich, dass ein wichtiger Umstand die grössere oder geringere Leichtigkeit ist, mit welcher die Partikelchen verschie-

dene Elektrolyte adsorbieren oder feste Lösungen mit ihnen bilden. Wir haben einige Resultate erhalten, welche zu zeigen scheinen, dass in manchen Fällen eine dauernde Verbindung zwischen dem Elektrolyten und der Suspension gebildet wird. Wenn Mastix durch Bleisalze ausgeflockt wird, und man den Niederschlag einige Tage lang mit mehrfach erneuertem, destilliertem Wasser gründlich wäscht, so ist es unmöglich, alle Spuren des Bleies zu entfernen. Wenn die Mastixpartikelchen einige Stunden lang mit etwas Schwefelwasserstoff stehen, so werden sie sehr merklich dunkler. Ob es sich hier um einen Fall von fester Lösung, wie dies für Farbstoffe angenommen wird, handelt oder um eine wirkliche chemische Verbindung, ist schwer zu sagen.

Hardy[1]) scheint anzunehmen, dass alle derartigen Verbindungen wirklich chemischer Natur sind, „the so called solid solution or adsorption compounds of van Bemmelen varying in constitution on account of the inertia of the colloidal system, due to the presence of electrified surfaces and the large molecules involved". Infolge dieser Trägheit findet die chemische Verbindung nicht nach streng definierten Proportionen statt, aber Hardy glaubt, dass trotzdem eine wirkliche chemische Reaktion vor sich geht. Einer der hauptsächlichsten Gründe zugunsten der physikalischen Theorie der Koagulation im Gegensatz zur chemischen ist die Analogie der Reaktionen von organischen und anorganischen Kolloiden, wie Platin. Selbst im letztern Falle nimmt Hardy die Bildung einer chemischen Verbindung $PtH$ an, welche dann in $Pt' + H^{\cdot}$ dissociiert.

Es ist indessen nicht nötig, Hardys Ansicht ohne Vorbehalt beizupflichten, um anzunehmen, dass wahrscheinlich in einigen Fällen wirklich eine chemische Verbindung zwischen dem Metallion und den Molekülen der suspendierten Partikelchen gebildet wird. Dies tritt, glauben wir, bei den Bakterien ein, wenn sie durch die Schwermetalle, Blei, Kupfer usw. ausgeflockt werden.

Die als „Aussalzung" bekannte Erscheinung, in welcher eine Neuverteilung der Komponenten zwischen der festen und flüssigen Phase einer kolloidalen Lösung oder Suspension zustande kommt, ist wahrscheinlich auch ein Umstand von einiger Wichtigkeit, besonders wenn die Ausflockung durch ein Salz bei hohen Konzentrationen erfolgt. Es wird angenommen, dass wenn einer von diesen Faktoren in Wirksamkeit tritt, dies eine Zunahme der Oberflächenspannung zwischen der festen und flüssigen Phase zur Folge hat, oder, mit andern Worten, dass

---

[1]) Journ. of Physiology **33**, 251 (1905).

dann die feste Phase danach strebt, der flüssigen Phase eine möglichst kleine Oberfläche darzubieten. Daher ballen sich die festen Partikelchen zusammen und fallen aus.

### Agglutininbakterien.

Die auffallenden Unterschiede im Ausflockungsvermögen von Bakterien und Agglutininbakterien erfordern einige Überlegung. Wir wissen, dass Bakterien nach der Behandlung mit Immunserum durch alle Elektrolyte mit Leichtigkeit ausgeflockt werden, sogar leichter als Mastix. Welche Veränderung haben die Bakterien durch die Behandlung mit Immunserum erfahren? Neisser und Friedemann und in gemeinschaftlicher Arbeit mit ihnen Bechhold, haben die Annahme gemacht, dass die Bakterien von einem äussern, eiweiss- oder gelatineartigen Überzug umgeben sind, welcher dem Wasser gegenüber eine niedrige Oberflächenspannung besitzt und daher die Bakterien vor dem Zusammenflocken durch Elektrolyte beschützt. Die Annahme einer Haut um die Bakterien stammt von Gruber[1]), der glaubte, dass die Haut durch Behandlung mit Immunserum aufquoll und klebrig wurde und so das Zusammenkleben der Bakterien verursachte. Diese Ansicht ist natürlich wesentlich verschieden von der Neisser-Friedemannschen.

Die Behandlung mit Immunserum, nehmen sie an, verändert diesen Überzug in irgend einer Weise, so dass er den Bakterien keinen Schutz mehr bietet, und sie dann leicht durch Elektrolyte ausgeflockt werden. Die genannten Autoren weisen darauf hin, dass hierfür ein Analogon im Verhalten des Mastix vorliegt, der nach Zusatz von Gelatine oder Serum zu der Suspension, weniger leicht durch Elektrolyte ausgeflockt wird. Die Gelatine überzieht die Oberfläche der Mastixpartikelchen und bildet einen Überzug oder eine Haut, so dass der Mastix selbst gar nicht mit dem Wasser in Berührung kommt, und sich die Mischung wie eine gewöhnliche Lösung von Gelatine in Wasser verhält. Eine solche gelatine- oder eiweissartige Hülle setzt Bechhold von Natur aus an der Bakterienoberfläche bestehend voraus.

Diese Erklärung scheint zu einigen Schwierigkeiten zu führen. Zwischen den Teilchen von Mastix oder denjenigen der Agglutininbakterien und Wasser besteht eine hohe Oberflächenspannung, infolgedessen werden sie leicht durch Elektrolyte ausgeflockt. In dieser Beziehung sind sich Mastix und Agglutininbakterien sehr ähnlich, indessen hin-

---

[1]) Münchener mediz. Wochenschrift 1899, 1329.

dert die Gegenwart von Serum die Ausflockung der Agglutininbakterien nicht. Es muss deshalb zwischen diesen und Mastix ein Unterschied von ausschlaggebender Bedeutung bestehen. Wenn das Serum oder vielmehr die darin enthaltenen stabilen Kolloide das Mastix schützen, indem sie sich auf der Oberfläche der Teilchen ausbreiten, weshalb sollten sie sich dann nicht auch auf der Oberfläche der Agglutininbakterien ausbreiten und diese ebenso wirksam beschützen?

Es scheint uns, dass man zu einer befriedigendern Erklärung gelangt, wenn man hier die übliche Theorie über die Agglutinine anwendet und annimmt, dass im Immunserum ein Stoff (Agglutinin) enthalten ist, welcher mit den Bakterien unter Bildung einer neuen Verbindung reagiert, und dass letztere, da sie ein ganz anderes Ausflockungsvermögen besitzt, wie irgend ein Stoff in den Normalbakterien, durch sehr viele Elektrolyte gefällt und ausgeflockt wird, die Normalbakterien nicht beeinflussen. Nach dieser Auffassung müssen wir Bakterien und Agglutininbakterien als ganz verschiedene Stoffe oder, richtiger, als aus wesentlich verschiedenen Stoffen bestehend betrachten, so weit wenigstens, als diese Stoffe für die Ausflockung in Frage kommen.

Die Annahme der Bildung einer neuen Verbindung zwischen dem Agglutinin und einer Substanz der Bakterien wird gestützt durch die ganz ähnliche Erscheinung der Präzipitinwirkung oder des sogenannten biologischen Nachweises von Proteïden. Hier wird ein wirklicher Niederschlag gebildet, und sicher ist die einfachste und vernünftigste Erklärung, dass der Niederschlag aus einer Verbindung eines Stoffes des Serums (Präzipitin) mit dem zugefügten gelösten Proteïd besteht.

Überdies haben wir in der Wechselwirkung von Toxinen und Antitoxinen eine Reaktion nach ziemlich bestimmten Verhältnissen, und es scheint die Annahme berechtigt, dass zwischen beiden eine wirkliche chemische Verbindung gebildet wird. In neuern Erörterungen wird diese Ansicht sehr begünstigt.

Die Erscheinungen der Agglutination von Bakterien, die Präzipitinreaktion und die Neutralisation von Toxinen durch Antitoxine sind nur Unterfälle derselben Erscheinung der Immunität, und wir neigen zur Annahme, dass sie alle das Ergebnis eines ähnlichen Vorganges sind, nämlich der Bildung neuer Verbindungen, welche andere Eigenschaften haben, wie die ursprünglichen Bestandteile.

Um zu dem eigentlichen Gegenstand dieser Abhandlung zurückzukehren, so leuchtet es ein, dass unsere neue Verbindung von Agglutinin plus agglutinierbare Substanz weniger beständig ist als die Aus-

gangsstoffe, aber weshalb sich dies so verhält, ist unklar, wenn wir die Neutralisation elektrischer Ladungen als den einzigen, für die Ausflokkungserscheinungen massgebenden Faktor betrachten.

Nehmen wir Bechholds Ansicht, dass Bakterien eine negative Ladung tragen, Agglutininbakterien dagegen elektrisch nicht geladen sind, als richtig an, so sollten, wenn die Ausflockung ausschliesslich auf der Neutralisation von Ladungen beruht, die Agglutininbakterien auch ohne Zusatz eines Elektrolyten ausflocken.

Von den von suspendierten Teilchen getragenen elektrischen Ladungen, soll in Teil III die Rede sein, aber wir wollen hier etwas vorwegnehmen und anführen, dass unsere Versuche nach dieser Richtung darauf hinweisen, dass sowohl Bakterien wie auch Agglutininbakterien, im Wasser suspendiert, unter dem Einflusse des elektrischen Stromes gleich gut nach der Anode wandern. Sie verhalten sich demnach so, als ob sie beide in gleicher Weise mit negativer Elektrizität geladen wären. Die Suspension der Agglutininbakterien ist indessen viel weniger beständig, als die der Normalbakterien. Wir vermuten daher, dass die Eiweissstoffe der Bakterien, sobald sie durch die Verbindung mit dem Agglutinin verändert worden sind, besser befähigt sind, gewisse Salze zu adsorbieren, als in ihrem ursprünglichen Zustand, oder dass sie leichter unlösliche chemische Verbindungen mit solchen Salzen bilden. Für die Salze der Schwermetalle, Blei, Kupfer, Aluminium und Eisen sind die Ausflockungsgrenzen der Agglutininbakterien nur wenig verschieden von denjenigen der Normalbakterien, und in solchen Fällen beruht die Ausflockung wahrscheinlich auf einer chemischen Vereinigung des Metalls mit dem Proteïd unter Bildung einer unlöslichen Metall-Proteïdverbindung, da die Zugabe von Agglutinin wenig Einfluss hat.

### Unregelmässige Reihen und das Vorzonenphänomen.

Bechhold hat in seiner oben angeführten Abhandlung unter dem Namen „unregelmässige Reihen“ die Erscheinung beschrieben, dass bei gewissen Konzentrationen des Elektrolyten Ausflockung eintritt, dieselbe bei mässiger Verdünnung ausbleibt, während bei noch höhern Verdünnungen wieder eine Ausflockungszone auftritt. Solche „unregelmässige Reihen“ beobachtete er bei allen drei zu seinen Versuchen benutzten Stoffen — Mastix, Bakterien und Agglutininbakterien — in ihrer Wechselwirkung mit Ferri- und Aluminiumsalzen. Abgesehen von der Vermutung, dass die von der Hydrolyse herrührenden Hydroxyde für diese Erscheinung massgebend sein konnten, war er nicht imstande, dieselbe zu erklären. Wir haben Bechholds Beobachtung unregelmäs-

Tabelle 4.

Unregelmässige Reihen mit $^1/_{10}$-Mastix.

| Endkonzentration. normal: | 2 | 1 | $^1/_2$ | $^1/_4$ | $^1/_{10}$ | $^1/_{20}$ | $^1/_{40}$ | $^1/_{100}$ | $^1/_{200}$ | $^1/_{500}$ | $^1/_{1000}$ | $^1/_{2000}$ | $^1/_{4000}$ | $^1/_{6000}$ | $^1/_{10\,000}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_2Cl_6$ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — | — | — | — | — | — | — | +++ | — | — |
| $Fe_2(NO_3)$ | | | | +++ | +++ | +++ | ++ | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — |
| $Al_2Cl_6$ | +++ | +++ | +++ | +++ | — | — | — | — | — | — | ++ | +++ | — | — | — |

Tabelle 5.

Vorzonen mit Bakterien. Salze.

| Endkonzentration. normal: | 2 | 1 | $^1/_2$ | $^1/_4$ | $^1/_{10}$ | $^1/_{20}$ | $^1/_{50}$ | $^1/_{100}$ | $^1/_{500}$ | $^1/_{1000}$ | $^1/_{2000}$ | $^1/_{5000}$ | $^1/_{10\,000}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_2Cl_6$ | — | — | — | — | + | ++ | +++ | +++ | +++ | ++ | — | — | — |
| $Fe_2(NO_3)_6$ | — | — | | — | | — | ++ | ++ | +++ | +++ | +++ | — | — |
| $Al_2Cl_6$ | — | + | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — | — | — | — |
| $Pb(NO_3)_2$ | | — | — | | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | — | — | — |
| $CuCl_2$ | — | — | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | — | — | — | — | — |
| $AgNO_3$ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 6.

Vorzonen mit Bakterien. Säuren.

| Endkonzentration. normal: | 5 | 4 | 2 | 1 | $^1/_2$ | $^1/_4$ | $^1/_8$ | $^1/_{10}$ | $^1/_{20}$ | $^1/_{50}$ | $^1/_{100}$ | $^1/_{200}$ | $^1/_{500}$ | $^1/_{1000}$ | $^1/_{2000}$ | $^1/_{5000}$ | $^1/_{10\,000}$ | $^1/_{20\,000}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HCl$ | — | | — | | — | + | + | + | + | ++ | ++ | ++ | +++ | ++ | — | — | — | — |
| $HNO_3$ | | + | | + | + | + | | + | | + | + | ++ | ++ | +++ | | — | — | |
| $H_2SO_4$ | | | | — | — | — | + | | + | | + | ++ | +++ | +++ | | — | — | |
| Oxalsäure | | | | | | | | ?+ | | ?+ | ?+ | | ++ | + | — | — | — | |
| Essigsäure | | ?+ | | ?+ | ?+ | | | | ++ | ++ | +++ | | ++ | + | | — | — | |

siger Reihen am Mastix bestätigt gefunden, doch gelang es uns nicht, dieselbe Unregelmässigkeit bei der Ausflockung von Normalbakterien wahrzunehmen. Wir haben jedoch bei der Ausflockung von Bakterien eine später zu beschreibende Erscheinung beobachtet, welche mit derjenigen der unregelmässigen Reihen eine gewisse Ähnlichkeit zu besitzen scheint. Der Deutlichkeit halber wollen wir zwischen diesen Unregelmässigkeiten bei Mastix und bei Normalbakterien unterscheiden, indem wir für die erstern den Bechholdschen Ausdruck „unregelmässige Reihen" beibehalten, während wir für die Unregelmässigkeiten bei den Bakterien die Bezeichnung „Vorzonenphänomen" gebrauchen wollen.

Typische Beispiele unregelmässiger Reihen, welche bei der Ausflockung von Mastix durch Ferri- und Aluminiumsalze zu beobachten sind, finden sich in Tabelle 4.

Dieselben Salze geben auch Vorflockungszonen bei Bakterien. wofür sich Beispiele in Tabelle 5 vorfinden. Eine Betrachtung dieser Tabellen wird den auffallenden Unterschied zwischen den beiden Erscheinungen zeigen. Bei Mastix bringt Ferrichlorid von gesättigter bis zu $^1/_{10}$-normaler Lösung Flockung hervor, von dieser Konzentration an bis zu $^1/_{2000}$-Normalität bleibt die Flockung aus, bei $^1/_{4000}$-Normalität ist sie sehr ausgesprochen, um unterhalb dieser Konzentration wieder auszubleiben. Bei Bakterien anderseits bewirkt Ferrichlorid bis zur Konzentration $^1/_{10}$-norm. keine Flockung, und von diesem Punkt an bis zur Konzentration von $^1/_{1000}$-Normalität oder 1 mg-Äquivalent pro Liter besteht eine ununterbrochene Flockungszone. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Unregelmässigkeiten ist in die Augen springend. Unregelmässige Reihen bei der Auflockung von Mastix durch Elektrolyte haben wir, abgesehen von dem gleichfalls dreiwertigen Chromchlorid, nur an Eisen- und Aluminiumsalzen beobachten können. Dagegen zeigen Säuren und Salze der Schwermetalle Silber, Blei und Kupfer deutlich Vorzonen bei der Ausflockung der Bakterien.

Eine Zusammenstellung sei in tabellarischer Form gegeben:

| | Mastix | Bakterien |
|---|---|---|
| Unregelmässige Reihen | *Fe, Al, Cr* | keine |
| Vorzonen | keine | *Fe, Al, Cr, Pb, Cu*<br>*Ag* Säuren |

Tabelle 6 zeigt Beispiele der Vorflockungszone für Säuren und Bakterien. Kupfer-, Blei- und Silbersalze geben ähnliche Vorzonen, wie in Tabelle 5 angeführt. Wir haben gesehen, dass Vorzonen bei der Ausflockung von Bakterien durch Säuren und die Salze von Eisen (Ferri-),

Aluminium, Chrom, Blei und Kupfer, auftreten und bei Betrachtung von Tabelle 1 finden wir, dass dies die einzigen Elektrolyte sind, die Normalbakterien überhaupt ausflocken. Soweit unsere Versuche gehen, scheint es daher, dass alle Elektrolyte, die Bakterien ausflocken, auch Vorflockungszonen geben. Einige Ausnahmen von dieser Verallgemeinerung mögen bestehen, doch sind wir auf keine gestossen.

Hinsichtlich der Agglutininbakterien finden wir, wie dies auch Bechhold beobachtete, dass eine Neigung zur Bildung von unregelmässigen Reihen vorliegt, indessen soll die Erörterung dieses Gegenstandes für Teil II aufgespart bleiben.

Diese Beobachtungen über das Vorzonenphänomen scheinen denjenigen von Galeotti[1]) ähnlich zu sein, der in seinen Versuchen über die Fällungswirkung von Kupfersulfat auf Eiweiss in wässeriger Lösung feststellte, dass wenn irgend eine der drei Komponenten im Überschuss vorhanden war, der Niederschlag aufgelöst wurde. Mit andern Worten, wenn Kupfersulfat oder Eiweiss im Überschuss vorhanden ist, liegt eine Vorzone vor, ist überschüssiges Wasser zugegen, so haben wir eine Nachzone. Pauli[2]) beobachtete unregelmässige Reihen, ähnlich den Bechholdschen, bei der Ausfällung von Eiweiss durch Zinksulfat. Es fanden sich zwei Zonen einer Optimumkonzentration vor, innerhalb welcher Ausfällung stattfand. Wurde die Eiweissmenge im Verhältnis erhöht, so näherten sich die beiden Zonen und fielen schliesslich zusammen. In diesen beiden Fällen wurde die Erscheinung der Nichtflockungszonen von den Autoren der Löslichkeit des Niederschlags in gewissen Konzentrationen des Fällungsmittels zugeschrieben, und wir können vermuten, dass es sich ähnlich mit unsern Bakterien verhält.

Nach einer solchen Theorie besteht das Protoplasma der Bakterien zum grossen Teil aus einem halblöslichen Eiweiss, welches gegen Wasser eine verhältnismässig niedrige Oberflächenspannung besitzt.

Durch Behandlung mit gewissen Salzen wird ein Albuminat gebildet, welches in ausgesprochenerem Masse ein fester Stoff ist, wie das ursprüngliche Eiweiss. Es tritt deshalb eine Zunahme der Oberflächenspannung ein, und die Bakterien streben danach, zusammenzuflocken und auszufallen. Wenn hingegen ein Überschuss des Salzes hinzugefügt wird, löst sich das Albuminat teilweise auf, wodurch sich der Zustand der Oberfläche den ursprünglichen Bedingungen wieder nähert, und die Oberflächenspannung wieder eine Abnahme erfährt. Die Auf-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 501 (1903).
[2]) Hofmeisters Beiträge **6**, 233 (1905).

lösung in dem Überschuss des Salzes wird wahrscheinlich grossenteils durch den Überschuss der auf hydrolytischem Wege in Freiheit gesetzten Säure bewirkt, obgleich sich der Einfluss eines Überschusses des Salzes selbst nicht bestimmt ausschliessen lässt.

Henri[1]), der der Ansicht ist, dass eine kollodiale Lösung aus zwei Phasen besteht, nimmt an, dass die Beständigkeit eines Kolloides nur auf eine grosse Menge von durch die feste Phase adsorbierter Flüssigkeit hinweist, und dass das Kolloid unbeständig wird und zur Ausflokkung neigt, wenn der Wassergehalt, einerlei ob absolut oder relativ, abnimmt. Wenn diese Annahme zutrifft, könnten wir vermuten, dass das natürliche Eiweiss der Bakterien mehr Wasser adsorbieren kann, als das mit Metallkationen gebildete Albuminat, dass hingegen in Gegenwart eines Überschusses von Säure das Albuminat ein grösseres Wasseradsorptionsvermögen besitzt.

---

[1]) Diese Zeitschr. 51, 19 (1905).

# Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. II.
## Ein Vergleich verschiedener Suspensionen.

Von

**B. H. Buxton** und **Oscar Teague**.

In der vorhergehenden Abhandlung wurden die Fällungs- und Ausflockungsgrenzen verschiedener Elektrolyte für Suspensionen von Mastix, Typhusbazillen und Typhusagglutininbazillen untersucht und die erhaltenen Resultate erörtert. Die Untersuchung ist auf verschiedene andere Suspensionen unorganisierter Stoffe und Bakterienarten ausgedehnt worden.

Sechs typische Elektrolyte sind zu den Versuchen gewählt worden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $HCl$ | als Vertreter der Säuren | | | |
| $NaCl$ | „ | „ | „ | einwertigen Leichtmetalle |
| $CaCl_2$ | „ | „ | „ | zweiwertigen Leichtmetalle |
| $CuCl_2$ | „ | „ | „ | zweiwertigen Schwermetalle |
| $Fe_2Cl_6$ und $Al_2Cl_6$ | „ | „ | „ | dreiwertigen Metalle |

Das Anion scheint nur von untergeordneter Bedeutung für die Ausflockung elektronegativer Suspensionen zu sein. Es besteht nur wenig Unterschied zwischen den Chloriden, Nitraten und Sulfaten derselben Base, aber die Kationen zeigen ausgeprägte Unterschiede. Die Chloride wurden gewählt, weil sie im grossen und ganzen eine Reihe leicht löslicher Salze bilden.

Die Suspensionen wurden immer in dreifach destilliertem Wasser (reinem Wasser) hergestellt. Sechs unorganisierte Substanzen wurden benutzt: Mastix, Sudan III, Phenolphtaleïn, kolloidales Platin, Russ und Indigo und sechs Arten von Bakterien: Typhus, Coli communis, Cholerabazillen, Prodigiosus, Pyocyaneus und Staphylococcus pyogenes aureus. Kaninchen wurden mit den fünf erstgenannten immunisiert und das Serum zur Herstellung von Agglutininbakterien benutzt.

### Herstellungsmethode.

#### 1. Die Suspensionen unorganisierter Stoffe.

Mastix, Sudan III, Phenolphtaleïn. Gesättigte alkoholische Lösungen wurden in reines Wasser getropft, wobei getrachtet wurde,

wurde, für jeden Versuch Suspensionen von möglichst gleicher Stärke zu erhalten.

Kolloidales Platin wurde nach der Bredigschen Methode durch Überspringenlassen eines elektrischen Bogens zwischen zwei Platinelektroden unter Wasser hergestellt.

Indigo. Eine mit reinem Wasser angemachte Paste.

Russ. Die gewöhnliche feuchte Wasserfarbe wurde in reinem Wasser emulsioniert. Dies lässt kaum einen richtigen Vergleich mit den andern zu, da die Wasserfarbe ein beständiges Kolloid als Träger enthält, welcher selbst in hohem Grade, die Ausfällung des Farbstoffes verhindert. Wie sich aus den Tabellen ergeben wird, fällt Russ nicht so leicht aus, wie die andern Suspensionen.

Von diesen Suspensionen sind kolloidales Platin und Sudan III klar und ihre Teilchen ultramikroskopisch. Sie können daher eher als kolloidale Lösungen, als als Suspensionen betrachtet werden. Die andern vier sind trübe; die Teilchen von Indigo und Russ lassen sich durch hohe Vergrösserungen des Mikroskops auflösen. Ihre mittlere Grösse ist etwa vergleichbar mit derjenigen eines kleinen bis mittelgrossen Mikrokokkus. Mastix und Phenolphtaleïnpartikelchen indessen lassen sich durch das Mikroskop nicht auflösen, müssen daher beträchtlich kleiner als diejenigen von Russ und Indigo sein, aber auch entschieden grösser, als diejenigen von Sudan III und kolloidalem Platin, da sie gewöhnliches weisses Licht reflektieren.

Zsigmondy[1]) gibt den Durchmesser eines Mikrokokkus zu 0·5—1 Mikron an, während der Durchmesser eines kolloidalen Goldteilchens, womit Platin vergleichbar ist, ungefähr ein Hundertstel hiervon, nämlich 0·006 — 0·015 beträgt. Wir können annehmen, dass Phenolphtaleïn und Mastix zwischen diesen beiden Werten stehen.

In unsern Tabellen haben wir die unorganisierten Suspensionen zu Paaren geordnet, je nachdem ihre Teilchen gross, mittelgross oder klein sind.

2. Bakterien und Agglutininbakterien wurden, wie in Teil I beschrieben, hergestellt.

Die Suspensionen der unorganisierten Stoffe (ausgenommen kolloidales Platin und Sudan III), der Bakterien und Agglutininbakterien wurden, soweit möglich, auf denselben Grad von Trübung gebracht, so wie sie dem Auge erschien, wenn das Probiergläschen gegen das Licht gehalten wurde. Es stellte sich heraus, dass dies eine befrie-

[1]) Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905.

Tabelle 1.

| | | Russ | Indigo | Mastix | Phenol-phtaleïn 4 Stunden | Sudan III | Kolloidales Platin | Coli |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1/2 -konz. *HCl* | +++ | +++ | +++ | ++ | + | +++ | — |
| 2 | 1/4 „ „ | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | — |
| 3 | 1/2 -norm. „ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 4 | 1/4 „ „ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 5 | 1/10 „ „ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 6 | 1/20 „ „ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 7 | 1/40 „ „ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 8 | 1/100 „ „ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 9 | 1/200 „ „ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 10 | 1/500 „ „ | — | ++ | +++ | — | +++ | +++ | — |
| 11 | 1/1000 „ „ | — | — | Spur | — | Spur | +++ | — |
| 12 | 1/2000 „ „ | — | — | Spur | — | Spur | +++ | — |
| 13 | 1/4000 „ „ | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 14 | 1/8000 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |
| 15 | 1/16000 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 2.

| | | Russ | Indigo | Mastix | Phenol-phtaleïn 4 Stunden | Sudan III | Kolloidales Platin | Coli |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 -norm. *NaCl* | — | — | ++ | + | +++ | +++ | — |
| 2 | 1 „ „ | — | — | ++ | + | +++ | +++ | — |
| 3 | 1/2 „ „ | — | — | ++ | + | +++ | +++ | — |
| 4 | 1/4 , „ | — | — | — | + | +++ | +++ | — |
| 5 | 1/10 „ „ | — | — | — | + | +++ | +++ | — |
| 6 | 1/20 „ „ | — | — | — | + | + | +++ | — |
| 7 | 1/40 „ „ | — | — | — | — | Spur | +++ | — |
| 8 | 1/80 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |
| 9 | 1/200 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 1/500 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |
| 11 | 1/1000 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |
| 12 | 1/2000 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |
| 13 | 1/4000 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |
| 14 | 1/10000 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |
| 15 | 1/20000 „ „ | — | — | — | — | — | — | — |

digendere Methode war, als das Lesen von Buchstaben durch die Suspensionen, obgleich die Methode bestenfalls immer noch roh ist, und es könnte eingewendet werden, dass Schwankungen in der Stärke der Emulsionen schwankende Resultate liefern würden. Es ist richtig, dass eine dichte Emulsion zeitiger auszuflocken beginnen kann, als eine dünne, aber die obern Grenzen unterscheiden sich nur wenig, d. h. wenn wir die höchste Flockungsverdünnung eines Elektrolyten nehmen,

Tabelle 1.

| Typhus | Cholera | Pyocyaneus | Prodigiosus | Staphylo-coccus | Coli-agglutinin | Typhus-agglutinin | Cholera-agglutinin | Pyocyaneus-agglutinin | Prodigiosus-agglutinin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | ++ | — | — | | — | — | — | — | — |
| — | +++ | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | +++ | — | — | + | — | — | — | — | — |
| + | +++ | — | — | ++ | — | Spur | Spur | — | — |
| + | +++ | — | — | +++ | — | Spur | Spur | — | — |
| + | +++ | — | — | +++ | — | Spur | Spur | — | Spur |
| ++ | ++ | — | — | +++ | — | +++ | Spur | Spur | +++ |
| ++ | ++ | Spur | — | ++ | ++ | +++ | Spur | Spur | +++ |
| ++ | ++ | ++ | — | ++ | ++ | Spur | Spur | ++ | +++ |
| ++ | Spur | — | — | + | ++ | Spur | Spur | +++ | Spur |
| + | — | — | — | Spur | +++ | Spur | Spur | +++ | Spur |
| — | — | — | — | — | ++ | — | +++ | +++ | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | Spur | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 2.

| Typhus | Cholera | Pyocyaneus | Prodigiosus | Staphylo-coccus | Coli-agglutinin | Typhus-agglutinin | Cholera-agglutinin | Pyocyaneus-agglutinin | Prodigiosus-agglutinin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — | ++ |
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — | ++ |
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — | ++ |
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — | ++ |
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — | ++ |
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — | ++ |
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — | + |
| — | — | — | — | — | — | + | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

kann eine dichte Suspension Zeichen der Ausflockung nach einer Stunde zeigen, dagegen eine dünne noch nicht nach zwei Stunden, aber schliesslich, etwa nach vier oder sechs Stunden, werden beide völlig ausgeflockt sein, vorausgesetzt, dass die Unterschiede zwischen beiden nicht sehr gross sind.

In dem einen Fall beginnt die Ausflockung zeitiger, als im andern, aber die schliesslichen Ergebnisse sind in beiden Fällen praktisch die

gleichen. Da unsere Tabellen nur die Beobachtungen nach 24 Stunden zeigen, kann jeder aus dieser Quelle stammende Irrtum vernachlässigt werden, denn obgleich Unterschiede in den Grenzen vorhanden sein können, wenn die Suspensionen sehr in ihrer Stärke variieren, so konnten die geringen Unterschiede zwischen unsern einzelnen Suspensionen, die Ergebnisse nicht merklich beeinflussen.

**Bemerkungen.** Abgesehen von Russ, der, wie schon bemerkt, eine gewisse Ausnahmestellung einnimmt, sind die Flockungsgrenzen der unorganisierten Suspensionen bei der Normalität $^1/_{500}$ ziemlich vergleichbar, ausgenommen kolloidales Platin, das bei viel höhern Verdünnungen ($^1/_{4000}$) ausfällt.

Bezüglich der Bakterien beobachteten wir, das Cholerabakterien und Staphylococcus aureus viel vollständiger ausgeflockt werden, als alle andern. Im allgemeinen lässt sich eine deutliche Vorzone beobachten, obgleich Cholerabakterien hierin eine Ausnahme machen. Coli communis- und Prodigiosusbakterien werden überhaupt nicht ausgeflockt. Die Vorzone ist jedoch in allen Fällen bei den Agglutininbakterien sehr ausgeprägt, und besonders sind hier die engen Flockungsgrenzen beachtenswert. Choleraagglutinin insbesondere flockt nur bei $^1/_{2000}$ Normalität aus, während ober- und unterhalb dieser Konzentration gar keine, oder nur spurenhafte Ausflockung auftritt. Wir finden hier, dass sowohl Coli communis als auch Prodigiosus deutliche Ausflockungszonen bei niedrigen Konzentrationen zeigen, obgleich diese Organismen, ohne ihre spezifischen Agglutinine, gar nicht ausgeflockt werden.

*NaCl* hat geringes Flockungsvermögen, aber es ist der Beachtung wert, dass die Leichtigkeit, mit welcher es die unorganisierten Suspensionen ausflockt, im Verhältnis zu der Kleinheit ihrer Teilchen zu stehen scheint. Sudan III und kolloidales Platin werden viel leichter gefällt, als Phenolphtaleïn oder Mastix, während Indigo und Russ gar nicht beeinflusst werden. Auf Normalbakterien hat *NaCl* gar keine Wirkung, aber Agglutininbakterien werden in ungefähr gleichem Masse ($^1/_{50}$-n.) ausgeflockt, mit Ausnahme von Coli- und Pyocyaneusagglutinin, auf welche *NaCl* nicht zu wirken scheint. In keinem Falle ist eine Vorzone zu beobachten.

Indem wir zu dem Vertreter der zweiwertigen alkalischen Erden übergehen, finden wir gegenüber *NaCl* eine deutliche Steigerung in der Fällungskraft, eine Steigerung, die sich besonders im Falle der unorganisierten Suspensionen bemerkbar macht. Wie bei *HCl* ist kolloidales Platin bei weitem am empfindlichsten ($^1/_{2000}$-norm.), während die

andern, ausgenommen Russ, ihre Grenzen bei $^1/_{50}$-norm. bis $^1/_{100}$-norm. haben. Von den Bakterien sind die Cholerabakterien die einzigen, die für die Wirkung empfänglich sind, und auch diese nur in geringem Masse. Es liegen Anzeichen für eine Vorzone vor. Porges[1]) bemerkt, dass Cholerabazillen durch Elektrolyte leichter ausgeflockt werden, als sowohl Coli communis- als auch Typhusbazillen, und er schreibt diesen Unterschied dem Umstand zu, dass die Cholerabakterien mehr Oberflächeneiweissstoffe besitzen, als die andern. Im allgemeinen zeigen die Tabellen, dass das angedeutete Verhalten auch in unsern Versuchen vorliegt, obgleich die Unterschiede zwischen Cholera- und andern Bazillen im Falle der dreiwertigen Salze kaum merklich sind.

Agglutininbakterien werden durch $CaCl_2$ leicht ausgeflockt, mit deutlichen Vorzonen in manchen Fällen. Coli communis indessen scheint nur wenig und Pyocyaneus gar nicht empfindlich zu sein.

Das Kupferkation ist ein ausgesprochen aktiveres Ausflockungsmittel als Calciumion, da seine Ausflockungsgrenzen für die unorganisierten Suspensionen denjenigen von *HCl* nahezu vergleichbar sind. Wie bei *HCl* fällt uns hier die Tatsache auf, dass kolloidales Platin viel leichter ausgefällt wird, als alle andern. Aber Kupfer zeigt im Vergleich zu Calcium gegen Bakterien eine noch viel grössere Steigerung, da die Bakterien, mit Ausnahme von Prodigiosus und Staphylococcus aureus sehr leicht bis zu Verdünnungen von $^1/_{100}$—$^1/_{200}$-norm., und zwar mit ziemlich deutlicher Vorzone ausgeflockt werden. Bei den Agglutininbakterien sind die Vorzonen nicht so deutlich, ausgenommen im Falle von Coli communis, aber sie werden alle bei ausgesprochen höhern Verdünnungen ausgeflockt, als die Normalbakterien — etwa bei $^1/_{1000}$-Normalität.

Bei den Vertretern der dreiwertigen Kationen stossen wir zum ersten Male auf unregelmässige Reihen. Unter den unorganisierten Suspensionen tritt dies am deutlichsten im Falle des Mastix hervor, aber auch im Falle von Sudan III und kolloidalem Platin ist die Erscheinung deutlich. Die sehr enge untere Flockungsgrenze von Mastix ist auffallend. Russ wird nun zum ersten Male durch ein Salz gefällt und zeigt, ebenso wie Indigo, eine deutliche Vorzone. Die äusserst enge Flockungszone des letztern verdient Beachtung.

Die Bakterien zeigen alle Flockungsgrenzen von ungefähr $^1/_{500}$-norm., mit einer gut bestimmten Vorzone, aber es zeigen sich keinerlei Andeutungen einer unregelmässigen Reihe. Das erscheint befremdlich, da Bechhold bei Bakterien unregelmässige Reihen fand und besonders

[1]) Centralblatt für Bakt. **40**, 133 (1905).

Tabelle 3.

| | | Russ | Indigo | Mastix | Phenolphtaleïn 4 Stunden | Sudan III | Kolloidales Platin | Coli |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 -norm. $CaCl_2$ | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 2 | 2 " " | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 3 | 1 " " | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 4 | $^1/_2$ " " | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 5 | $^1/_4$ " " | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 6 | $^1/_{10}$ " " | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 7 | $^1/_{20}$ " " | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 8 | $^1/_{50}$ " " | — | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — |
| 9 | $^1/_{100}$ " " | — | — | — | +++ | +++ | +++ | — |
| 10 | $^1/_{200}$ " " | — | — | — | — | Spur | +++ | — |
| 11 | $^1/_{500}$ " " | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 12 | $^1/_{1000}$ " " | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 13 | $^1/_{2000}$ " " | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 14 | $^1/_{4000}$ " " | — | — | — | — | — | — | — |
| 15 | $^1/_{8000}$ " " | — | — | — | — | — | — | — |
| 16 | $^1/_{16000}$ " " | — | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 4.

| | | Russ | Indigo | Mastix | Phenolphtaleïn 4 Stunden | Sudan III | Kolloidales Platin | Coli |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 -norm. $CuCl_2$ | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | — |
| 2 | 1 " " | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | — |
| 3 | $^1/_2$ " " | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | + |
| 4 | $^1/_4$ " " | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | ++ |
| 5 | $^1/_{10}$ " " | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | ++ |
| 6 | $^1/_{20}$ " " | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | ++ |
| 7 | $^1/_{40}$ " " | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | ++ |
| 8 | $^1/_{80}$ " " | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | ++ |
| 9 | $^1/_{200}$ " " | — | +++ | +++ | ++ | ++ | +++ | — |
| 10 | $^1/_{500}$ " " | — | +++ | — | — | — | +++ | — |
| 11 | $^1/_{1000}$ " " | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 12 | $^1/_{2000}$ " " | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 13 | $^1/_{4000}$ " " | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 14 | $^1/_{8000}$ " " | — | — | — | — | — | — | — |
| 15 | $^1/_{16000}$ " " | — | — | — | — | — | — | — |

die Wirkung von Aluminiumsulfat auf Typhusbazillen erwähnt. Es ist uns ganz unmöglich gewesen, dies zu bestätigen. Mit Typhusbazillen mögen wir allerdings die Versuche nicht in genügend geringen Zwischenräumen ausgeführt haben, aber Cholerabazillen sind in sehr engen Grenzen untersucht worden, ohne Andeutungen für unregelmässige Reihen. Aluminiumsulfat agglutiniert, wie gefunden wurde, Cholera-

Tabelle 3.

| Typhus | Cholera | Pyocyaneus | Prodigiosus | Staphylococcus | Coliagglutinin | Typhusagglutinin | Choleraagglutinin | Pyocyaneusagglutinin | Prodigiosusagglutinin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — | — | Spur | Spur | — | — |
| — | Spur | — | — | — | — | ++ | Spur | — | — |
| — | + | — | — | — | — | +++ | Spur | — | — |
| — | + | — | — | — | — | +++ | + | — | + |
| — | + | — | — | — | — | +++ | ++ | — | ++ |
| — | + | — | — | — | — | +++ | ++ | — | ++ |
| — | + | — | — | — | + | +++ | +++ | — | +++ |
| — | + | — | — | — | + | +++ | +++ | — | +++ |
| — | + | — | — | — | + | +++ | +++ | — | +++ |
| — | — | — | — | — | Spur | +++ | +++ | — | ++ |
| — | — | — | — | — | — | Spur | ++ | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | Spur | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 4.

| Typhus | Cholera | Pyocyaneus | Prodigiosus | Staphylococcus | Coliagglutinin | Typhusagglutinin | Choleraagglutinin | Pyocyaneusagglutinin | Prodigiosusagglutinin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | Spur | — | — | — | — | +++ | Spur | — | Spur |
| Spur | Spur | — | — | — | — | +++ | + | Spur | Spur |
| ++ | + | Spur | — | — | — | +++ | + | + | Spur |
| ++ | ++ | ++ | Spur | — | — | +++ | +++ | ++ | + |
| ++ | ++ | +++ | Spur | Spur | — | +++ | +++ | +++ | +++ |
| ++ | +++ | +++ | + | Spur | ++ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| ++ | +++ | +++ | + | Spur | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ |
| ++ | +++ | ++ | Spur | Spur | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ |
| ++ | +++ | Spur | — | Spur | +++ | +++ | +++ | +++ | + |
| Spur | — | — | — | — | +++ | +++ | +++ | +++ | Spur |
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | Spur | — |
| — | — | — | — | — | — | + | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

bazillen leicht bei allen Verdünnungen zwischen $^1/_{2000}$- und $^1/_4$-norm. Darüber hinaus zeigen sich Anzeichen einer Vorzone.

Die Vorzonen mit Aluminiumchlorid sind für die Agglutininbakterien meistenteils deutlich enger, als für die Normalbakterien. Choleraagglutinin ist das einzige, das eine unregelmässige Reihe liefert. Es erscheint sonderbar, dass die Flockungsgrenzen von Prodigiosus und von

Tabelle 5.

| | | Russ | Indigo | Mastix | Phenol-phtaleïn 4 Stunden | Sudan III | Kolloidales Platin | Coli |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 -norm. $Al_2Cl_6$ | — | — | +++ | +++ | ++ | +++ | Spur |
| 2 | 1 „ „ | — | — | +++ | +++ | ++ | +++ | Spur |
| 3 | $^1/_2$ „ „ | — | — | +++ | +++ | + | +++ | ++ |
| 4 | $^1/_4$ „ „ | — | — | +++ | +++ | + | +++ | ++ |
| 5 | $^1/_{10}$ „ „ | +++ | — | — | +++ | ++ | +++ | +++ |
| 6 | $^1/_{20}$ „ „ | +++ | — | — | +++ | ++ | +++ | +++ |
| 7 | $^1/_{40}$ „ „ | +++ | — | — | +++ | + | +++ | +++ |
| 8 | $^1/_{80}$ „ „ | +++ | — | — | +++ | Spur | Spur | +++ |
| 9 | $^1/_{200}$ „ „ | +++ | — | — | +++ | Spur | Spur | +++ |
| 10 | $^1/_{400}$ „ „ | +++ | +++ | — | +++ | Spur | +++ | +++ |
| 11 | $^1/_{1000}$ „ „ | — | — | ++ | — | + | +++ | — |
| 12 | $^1/_{2000}$ „ „ | — | — | +++ | — | +++ | +++ | — |
| 13 | $^1/_{4000}$ „ „ | — | — | — | — | +++ | +++ | — |
| 14 | $^1/_{8000}$ „ „ | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 15 | $^1/_{16000}$ „ „ | — | — | — | — | — | +++ | — |
| 16 | $^1/_{32000}$ „ „ | — | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 6.

| | | Russ | Indigo | Mastix | Phenol-phtaleïn 4 Stunden | Sudan III | Kolloidales Platin | Coli |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 -norm. $Fe_2Cl_6$ | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | — |
| 2 | 1 „ „ | — | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | — |
| 3 | $^1/_2$ „ „ | — | — | +++ | ++ | +++ | +++ | — |
| 4 | $^1/_4$ „ „ | — | — | +++ | ++ | +++ | +++ | — |
| 5 | $^1/_{10}$ „ „ | — | — | +++ | ++ | +++ | +++ | Spur |
| 6 | $^1/_{20}$ „ „ | — | — | — | ++ | Spur | +++ | Spur |
| 7 | $^1/_{50}$ „ „ | — | — | — | ++ | — | — | ++ |
| 8 | $^1/_{100}$ „ „ | — | — | — | + | Spur | — | ++ |
| 9 | $^1/_{200}$ „ „ | +++ | +++ | — | — | Spur | — | ++ |
| 10 | $^1/_{400}$ „ „ | +++ | +++ | — | — | Spur | — | +++ |
| 11 | $^1/_{600}$ „ „ | — | +++ | — | — | Spur | — | +++ |
| 12 | $^1/_{1000}$ „ „ | — | ++ | — | — | Spur | — | + |
| 13 | $^1/_{1500}$ „ „ | — | Spur | — | — | ++ | +++ | Spur |
| 14 | $^1/_{2000}$ „ „ | — | Spur | — | — | ++ | +++ | — |
| 15 | $^1/_{4000}$ „ „ | — | — | +++ | — | + | +++ | — |
| 16 | $^1/_{6000}$ „ „ | — | — | — | ++ | — | — | — |
| 17 | $^1/_{8000}$ „ „ | — | — | — | + | — | — | — |
| 18 | $^1/_{16000}$ „ „ | — | — | — | — | — | — | — |

Prodigiosusagglutinin genau die gleichen sind, während in den andern Fällen die Grenzen stark erniedrigt werden, von ungefähr $^1/_{500}$-norm. für Bakterien auf $^1/_{2000}$-norm. für die Agglutininbakterien.

Mit den Ferrisalzen scheinen die unregelmässigen Reihen ihr Maximum zu erreichen. Soweit die unorganisierten Suspensionen in Frage

Tabelle 5.

| Typhus | Cholera | Pyocyaneus | Prodigiosus | Staphylo-coccus | Coli-agglutinin | Typhus-agglutinin | Cholera-agglutinin | Pyocyaneus-agglutinin | Prodigiosus-agglutinin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — | — | + | Spur | + | — |
| + | + | — | — | — | Spur | + | Spur | +++ | — |
| +++ | ++ | — | + | Spur | Spur | ++ | + | +++ | + |
| +++ | +++ | — | +++ | + | + | +++ | ++ | +++ | +++ |
| +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | + | +++ | +++ | +++ | +++ |
| +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | + | +++ | +++ | +++ | +++ |
| +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | ++ | +++ | +++ |
| +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | ++ | ++ | Spur | +++ | ++ |
| +++ | +++ | ++ | — | +++ | ++ | ++ | Spur | +++ | — |
| Spur | — | — | — | — | +++ | ++ | Spur | +++ | — |
| — | — | — | — | — | +++ | ++ | +++ | +++ | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 6.

| Typhus | Cholera | Pyocyaneus | Prodigiosus | Staphylo-coccus | Coli-agglutinin | Typhus-agglutinin | Cholera-agglutinin | Pyocyaneus-agglutinin | Prodigiosus-agglutinin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — | — | Spur | — | — | Spur |
| — | — | — | — | Spur | — | Spur | — | — | Spur |
| — | — | — | +++ | + | — | Spur | — | — | Spur |
| — | + | — | +++ | ++ | — | Spur | — | — | ++ |
| + | +++ | — | +++ | +++ | — | Spur | — | — | +++ |
| ++ | +++ | Spur | +++ | +++ | ++ | Spur | — | Spur | +++ |
| +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — | +++ | +++ |
| +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | Spur | — | Spur | +++ |
| +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | — | — | — | — | +++ |
| +++ | +++ | Spur | — | +++ | — | — | — | — | — |
| +++ | +++ | — | — | +++ | — | — | — | — | — |
| ++ | ++ | — | — | +++ | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | ++ | — |
| — | — | — | — | — | +++ | — | — | +++ | — |
| — | — | — | — | — | + | +++ | +++ | +++ | — |
| — | — | — | — | — | — | +++ | +++ | — | — |
| — | — | — | — | — | — | Spur | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

kommen, ist die an den Tag gelegte Unregelmässigkeit vergleichbar mit derjenigen für Aluminiumsalze, doch ist sie beim Eisenchlorid in den meisten Fällen noch auffallender, da Mastix und Phenolphtaleïn besonders enge Flockungszonen zeigen. Die Normalbakterien, sonderbar genug, zeigen weder mit Ferrichlorid, noch mit andern untersuchten Salzen

unregelmässige Reihen. Auf diese Besonderheit ist schon in Teil I hingewiesen worden. Was dort von den Typhusbakterien ausgesagt wurde, hat sich als auch für die andern untersuchten Bakterien gültig erwiesen.

Wie dort erwähnt wurde, haben Agglutininbakterien eine Neigung zur Bildung unregelmässiger Reihen, und wir finden diese sehr ausgesprochen beim Eisenchlorid. Der hauptsächlichste Unterschied zwischen den Agglutininbakterien und den unorganisierten Suspensionen besteht darin, dass die erstern nicht nur in der Regel zwei Flockungszonen zeigen, sondern auch zwei Nichtflockungszonen neben der Nachzone.

Cholerabazillen dagegen scheinen keine obere Flockungszone zu haben.

Prodigiosusagglutininbazillen zeigen ebenfalls keine unregelmässigen Reihen, verhalten sich aber fast genau wie normale Prodigiosusbazillen.

### Die Beständigkeit der Suspensionen.

Man sollte vermuten, dass die Suspension umso leichter durch Elektrolyte ausgeflockt werden würde, je geringer ihre Beständigkeit ist, aber das scheint nicht der Fall zu sein. Die unorganisierten Suspensionen, mit Ausnahme des Phenolphtaleïns, sind alle ziemlich beständig. Sie können monatelang in reinem Wasser gehalten werden, ohne nennenswerte Sedimentation. Phenolphtaleïn dagegen flockt sogar in reinem Wasser innerhalb der 24-stündigen Beobachtungszeit, freiwillig aus. Daher wurden die Beobachtungen in diesem Fall in vier Stunden gemacht; für die andern Suspensionen hingegen in 24 Stunden. Indessen finden wir, dass in vier Stunden die Ausflockung bei Phenolphtaleïn nicht so weit fortgeschritten zu sein braucht, als bei andern Suspensionen bei gleichen Konzentrationen der Elektrolyte. Nehmen wir die untern Grenzen für Phenolphtaleïn mit verschiedenen Elektrolyten und vergleichen sie mit den gleichen Konzentrationen für kolloidales Platin, so finden wir, dass letzteres ebenso so schnell, in manchen Fällen sogar schneller ausgeflockt wird.

Tabelle 7.
In vier Stunden.

| | $^1/_{200}$-norm. $HCl$ | $^1/_{20}$-norm. $NaCl$ | $^1/_{100}$-norm. $CaCl_2$ | $^1/_{200}$-norm. $CuCl_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Phenolphtaleïn | +++ | + | +++ | ++ |
| Kolloidales Platin | +++ | +++ | +++ | +++ |

Kolloidales Platin wird durch die Elektrolyte selbst in vier Stunden schneller verändert als Phenolphtaleïn, obgleich es in reinem Wasser viel beständiger ist.

## Allgemeine Übersicht.

Die wesentlichsten in den vorhergehenden Tabellen zu beachtenden Punkte sind die folgenden:

1. Natrium- und Calciumchlorid flocken Agglutininbakterien aus, haben aber keine Wirkung auf Normalbakterien.
2. Bakterien und Agglutininbakterien zeigen Vorzonen, während die unorganisierten Suspensionen dies nicht tun.
3. Agglutininbakterien werden bei niedrigern Konzentrationen ausgeflockt, als Normalbakterien.
4. Die unorganisierten Suspensionen geben unregelmässige Reihen mit Aluminiumchlorid, während dies für Bakterien und Agglutininbakterien nicht zutrifft.
5. Unorganisierte Suspensionen und Agglutininbakterien zeigen unregelmässige Reihen mit Ferrichlorid und unterscheiden sich in dieser Hinsicht von Normalbakterien.

Diese allgemeinen Schlussfolgerungen stehen im Einklang mit den in Teil I erhaltenen Ergebnissen, und auf die wenigen Ausnahmen ist in den Bemerkungen unter den besondern Tabellen hingewiesen.

# Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. III.
## Die von den suspendierten Teilchen getragene elektrische Ladung.

Von

**Oscar Teague** und **B. H. Buxton**.

(Mit 5 Figuren im Text.)

In Teil I ist bemerkt und auch bis zu einem gewissen Grade erläutert worden, dass in reinem Wasser suspendierte Teilchen sich immer so verhalten, als ob sie eine negative Elektrizitätsladung führten, d. h. dass beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch eine Suspension die Teilchen immer in der Richtung zur Anode wandern. Diese Tatsache wird von Forschern, die auf diesem Gebiete gearbeitet haben, allgemein beobachtet. Bechhold bestätigte frühere Beobachtungen, wonach kolloidale Metalle, Eiweiss-, Stärke-, Kaolin- und Mastixpartikelchen zur Anode wandern, und er fand auch, dass:

Bakterien zur Anode wandern,

Agglutininbakterien zwischen den Elektroden, mehr nach der Anodenseite zu, als nach der Kathodenseite agglutinieren.

### Experimentelles.

Unsere Versuche wurden immer mit der gewöhnlichen 110-Volt-Lichtleitung ausgeführt. Es wurden genügend Lampen- und Wasserwiderstände vorgeschaltet, um den Strom so weit zu schwächen, dass an beiden Platinelektroden eine kaum merkliche Gasentwicklung stattfand. Der Strom wurde so auf einen geringen Bruchteil eines Ampères gebracht, unterhalb des Messbereiches aller uns zu Gebote stehenden Ampèremeter.

Wenn man ein Gefäss, ähnlich dem von Bechhold angegebenen (Fig. 1) benutzte, so war kein Zweifel, dass Mastix nach der Anode zu wanderte und eine teigige Masse auf der Oberfläche der Platinelektrode bildete. Kolloidales Platin und die andern unorganiserten Suspensionen verhielten sich ähnlich, aber es war uns ganz unmöglich, zu beobachten,

dass Typhusnormal- und Typhusagglutininbazillen, in reinem Wasser suspendiert, unter dem Einfluss des elektrischen Stromes in einer oder der andern Richtung bewegt wurden.

In Hinblick auf diese Ergebnisse mit Typhusbazillen waren wir geneigt, Bechholds Beobachtungen über Bakterien mit einigem Skeptizismus zu betrachten, aber als wir die Gestalt des Überführungsgefässes so abänderten, dass die Elektroden in reines Wasser oberhalb der Suspension tauchten (Fig. 2), wie es von Billitzer[1]) vorgeschlagen worden ist, wurde es sofort klar, dass Typhusbazillen in der Richtung zur Anode wandern. Wir kamen deshalb von der alten Form des Überführungsgefässes ab und fanden bei der Untersuchung anderer Bakterienarten mit dem neuen Gefäss, dass sie alle deutlich gegen die Anode zu wandern. Auch die Wanderung der unorganisierten Suspensionen konnte in dem neuen Gefäss viel besser beobachtet werden. Fig. 3 zeigt den gewöhnlichen Zustand einer Suspension nach 1—2 stündiger Behandlung. Die Untersuchung verschiedener Arten von Agglutininbakterien zeigte, dass auch diese ausnahmslos gegen die Anode wandern, und zwar in allen Fällen deutlich, in manchen Fällen gerade so leicht, wie Normalbakterien. Die von Bechhold beschriebene Ausflockung zwischen den Elektroden wurde nie beobachtet.

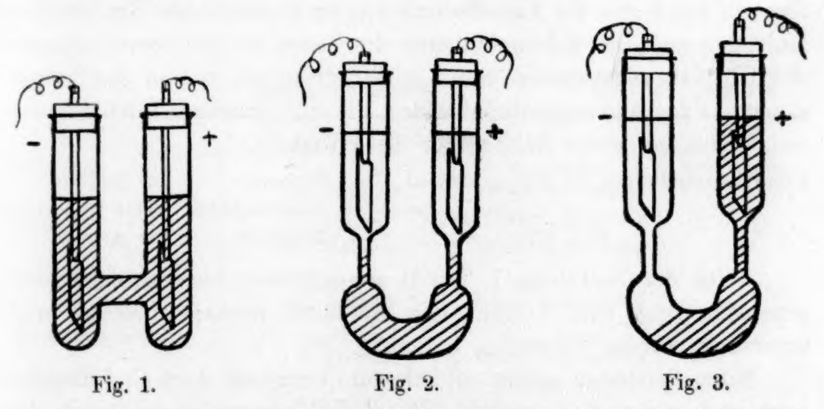



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Der Umstand, dass alle in reinem Wasser suspendierten Teilchen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes gegen die Anode zu wandern, sagt vielleicht noch nicht mit Sicherheit aus, dass sie tatsächlich eine negative Ladung tragen, macht es aber äusserst wahrscheinlich. Wir können dann von Bakterien, Agglutininbakterien und andern von uns untersuchten Suspensionen als mit negativen Elektrizitätsladungen

[1]) Diese Zeitschr. **51,** 143 (1905).

behaftet sprechen, ohne uns mit voller Entschiedenheit für diese Auffassung zu erklären.

Bei langsamem Zusatz sehr kleiner Mengen von Salzsäure zu einer Suspension nimmt die Wanderungstendenz in allen Fällen ab, bis ein Punkt erreicht wird, in welchem überhaupt keine Wanderung stattfindet. In diesem Punkte tritt indessen noch keine Ausflockung ein, obgleich die einzelnen Aggregate wahrscheinlich an Grösse zugenommen haben, da die Suspensionen häufig undurchsichtiger werden. Diese Eigenschaft besitzen in ausgesprochenem Masse Mastixsuspensionen. Auf Zusatz von etwas mehr Säure flocken die Teilchen und Bazillen aus, und aus Tabelle 1 (Teil II) ist ersichtlich, dass Ausflockung bei allen Konzentrationen oberhalb dieses Punktes eintreten kann, oder dass bei hohen Konzentrationen eine Vorzone auftritt.

Wir kamen dann auf den Gedanken, das Verhalten der Suspensionen in den Vorzonen unter dem Einflusse eines elektrischen Stromes zu prüfen, obgleich wir befürchteten, dass der Überschuss der von der Salzsäure herrührenden beweglichen Ionen die Wanderung der verhältnismässig trägen Teilchen verhindern würde. Dies war indessen nicht der Fall, ausgenommen bei sehr hohen Konzentrationen; die Teilchen wanderten deutlich, obwohl nicht so bereitwillig wie in reinem Wasser, aber sie wanderten zur Kathode und zeigten dadurch eine Umkehr ihrer Ladungen an. Die Konzentrationen des Salzes in den obern Schichten des Überführungsgefässes waren immer dieselben, wie in den Suspensionen. Pyocyaneusagglutininbazillen, die mit Salzsäure behandelt werden, bilden ein gutes Beispiel für diese Umkehr.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pyocyaneusagglutinin | + $^1/_{20}$ -n. *HCl* | = — | Vorzone | zur Kathode |
| „ „ | + $^1/_{1000}$-n. „ | = +++ | Flockungszone | keine Wanderung |
| „ „ | + $^1/_{\infty}$ „ | = — | Nachzone | zur Anode. |

Keine der in Tabelle 1, Teil II angegebenen, unorganisierten Suspensionen zeigt eine Vorzone mit Salzsäure, weshalb dieselben nicht untersucht werden konnten.

Normalbakterien zeigen mit Salzsäure Vorzonen, doch sind dieselben kurz und zeigen sich nur bei so hohen Konzentrationen sicher, dass die Ergebnisse getrübt werden. Versuche innerhalb der Vorzonen von Normalbakterien waren daher nicht verlässlich, und obgleich manchmal Anzeichen für eine Wanderung zur Kathode vorlagen, so konnte man dessen doch nie sicher sein.

Pyocyaneusnormalbazillen zeigen jedoch eine ziemlich gut bestimmte Vorzone, die bis nahezu $^1/_{100}$-Normalität reicht, und bei $^1/_{50}$-Normalität waren die Ergebnisse viel bestimmter, wie bei andern Normal-

bakterien. Indessen halten wir uns durch dieses mögliche Beispiel kaum zu der Verallgemeinerung berechtigt, dass Normalbakterien eine Umkehr der Ladungen zeigen. Nur mit Agglutininbakterien, welche gut definierte, bis zu verhältnismässig hohen Verdünnungen reichende Vorzonen zeigen, konnten wirklich befriedigende Ergebnisse erzielt werden.

Eine lange Reihe von Versuchen wurde dann mit Ferrichlorid angestellt. Eine Betrachtung der Tabelle 6, Teil II, zeigt, dass die Vorzonen von Normalbakterien mit diesem Salz trotz ihrer Schärfe kurz sind und in keinem Falle unter Konzentrationen von $^1/_{10}$-Normalität reichen. Einige Anzeichen einer Wanderung zur Kathode wurden beobachtet, aber ebenso wie mit Salzsäure waren die Ergebnisse wegen der hohen Konzentration des Salzes zweifelhaft. Mit unorganisierten Suspensionen und Agglutininbakterien hingegen bildet Ferrichlorid ausgesprochene unregelmässige Reihen und zeigt — wie wir diese Erscheinung nannten — eine sekundäre Nichtflockungszone. Innerhalb dieser Zone, wurden die besten Resultate erhalten, und zwar war die Wanderung immer nach der Kathode gerichtet. In den sekundären Nichtflockungszonen von Aluminiumchlorid wurden ähnliche Ergebnisse erzielt.

Die Tabelle gibt einige dieser Versuche wieder, genug um zu zeigen, was wohl als allgemeine Regel gelten darf.

| | Sekundäre Nichtflockungszone | Flockungszone | Nachzone norm./∞ |
|---|---|---|---|
| | **Ferrichlorid.** | | |
| Kolloidales Platin | $^1/_{200}$-norm. zur Kathode | $^1/_{2000}$-norm. keine Wanderung | Zur Anode |
| Indigo | $^1/_{20}$-norm. zur Kathode | $^1/_{500}$-norm. keine Wanderung | „ „ |
| Pyocyaneusagglutinin | $^1/_{500}$-norm. zur Kathode | $^1/_{2000}$-norm. keine Wanderung | „ „ |
| Thyphusagglutinin | $^1/_{500}$-norm. zur Kathode | $^1/_{5000}$-norm. keine Wanderung | „ „ |
| | **Aluminiumchlorid.** | | |
| Indigo | $^1/_{50}$-norm. zur Kathode | $^1/_{400}$-norm. keine Wanderung | „ „ |
| Choleraagglutinin | $^1/_{400}$-norm. zur Kathode | $^1/_{2000}$-norm. keine Wanderung | „ „ |

Wir haben in der Literatur keinen Hinweis auf die Umkehrungserscheinung unter ähnlichen Bedingungen finden können. Billitzer[1])

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 312 (1903).

erwähnt, dass kolloidales Platin auf Zusatz von Alkohol seine Neigung zur Wanderung einbüsst und bei weiterm Alkoholzusatz eine positive Ladung erlangt. Viele Beobachtungen liegen bezüglich der Eiweissstoffe, insbesondere der Globuline und gekochten Proteïde vor, welche in alkalischen Lösungen oder Suspensionen eine negative, in sauren Lösungen hingegen eine positive Ladung besitzen und im isoelektrischen Punkt ausfallen, aber die Bedingungen bei diesen Versuchen sind mit den unserigen kaum vergleichbar.

Bei der Erörterung des Optimums der Salzkonzentration für die Ausflockung anorganischer Suspensionen weist Biltz[1]) auf die Möglichkeit hin, dass Vorzonen durch eine Änderung der Potentialdifferenz zwischen der festen und flüssigen Phase hervorgerufen werden könnten. Die Ausflockung findet im isoelektrischen Punkt zwischen den beiden Nichtausflockungszonen statt; aber er bemerkt, dass es völlig unbekannt sei, in welchem Umfang diese einfache Erklärung gültig sei, und wie weit sie auf die Agglutination von Bakterien anwendbar ist. Unsere Versuche zeigen, dass eine derartige Änderung des Potentials vorliegt, und ihre Bedeutung soll unten besprochen werden.

## Theoretische Betrachtungen.

Die oben in ihren Einzelheiten angeführten Versuche scheinen in sehr überzeugender Weise dafür zu sprechen, dass in gut definierten Vorzonen und in den sekundären Nichtausflockungszonen der unregelmässigen Reihen suspendierte Teilchen, Agglutininbakterien und wahrscheinlich Normalbakterien ihre Ladungen umkehren und zur Kathode anstatt zur Anode wandern. Es muss daher zwischen diesen beiden Zuständen ein isoelektrischer Punkt vorhanden sein, ein Punkt, bei welchem die Umkehr stattfindet; und in der Nachbarschaft dieses Punktes tritt die Ausflockung ein.

Das bedeutet indessen nicht notwendig, dass die Ausflockung eine Folge der Neutralisation der Ladungen sei. In der Tat ist dies sehr unwahrscheinlich, denn wenn man Tabelle 1 (Teil II) zu Rate zieht, so findet man, um ein Beispiel herauszugreifen, dass Pyocyaneusagglutininbazillen durch Salzsäure erst ausgeflockt werden, wenn dieselbe die Verdünnung von $^1/_{200}$-Normalität erreicht hat. Von der Konzentration $^1/_{200}$-norm. bis $^1/_{2000}$-norm. findet sich eine ununterbrochene Flockungszone. Es ist unmöglich anzunehmen, dass der genaue isoelektrische Punkt sich über ein so weites Konzentrationsbereich erstrecken kann. Es müssen

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 622 (1904).

ausser der blossen Neutralisation von Ladungen noch andere Kräfte in Frage kommen, und wenn diese Kräfte aus irgend einem Grunde bei Konzentrationen oberhalb $^1/_{200}$-norm. zu wirken aufhören, so können die umgekehrten elektrischen Ladungen mit Hilfe der uns zur Verfügung stehenden Mittel dargetan werden. Innerhalb der Flockungszone und in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft können, soweit wir wissen, die Teilchen elektrisch geladen sein, aber ihre durch die vermehrte Masse verursachte Trägheit überwindet jede etwa vorhandene Neigung, mit dem Strom oder gegen denselben zu wandern.

Zur Erläuterung denke man sich ein Stück Zink von 1 g in reines Wasser getaucht. Es wird negativ geladen, aber beim Durchschicken eines elektrischen Stromes wandert es nicht zur Anode, und die von ihm getragene Ladung kann mit diesem Mittel nicht wahrnehmbar gemacht werden. Indessen ist dies nur ein stark übertriebenes Beispiel für die von uns angenommene Sachlage.

Ein Beispiel, in welchem keine Vorzone oder unregelmässige Reihe auftritt, kann von demselben Gesichtspunkte aus betrachtet werden. Wir wollen die Wirkung von Salzsäure auf kolloidales Platin nehmen. Die Tabelle zeigt, dass Ferrichlorid bei der Konzentration $^1/_{200}$-norm. kolloidales Platin nicht ausflockt, und dass die Ladung auf den Teilchen eine Umkehr erfährt. Salzsäure dagegen flockt bei der Konzentration $^1/_{200}$-norm. kolloidales Platin leicht aus, und dennoch ist es mehr als wahrscheinlich, dass bei einer solchen Konzentration der Säure die Ladungen auch in diesem Falle umgekehrt sein sollten. Wenn aber die Neutralisation der Ladungen der einzige für die Flockung in Frage kommende Faktor wäre, sollte das kolloidale Platin mit seiner positiven Ladung in beständiger Lösung verbleiben, wenn es mit $^1/_{200}$-norm. $HCl$ behandelt wird, gerade so, wie es sich gegen $^1/_{200}$-norm. Ferrichlorid verhält. Unsere Ansicht ist nun, dass in dem einen Falle die Wanderung wahrnehmbar gemacht werden kann, im andern Fall dagegen nicht, wegen der erhöhten Grösse der Teilchen.

Wir beginnen daher damit, dass wir vorausschicken, dass ein isoelektrischer Punkt bestehen muss, dessen genaue Lage aber nicht zu ermitteln ist. Wir können indessen die möglichen Ursachen dieser Ladungsumkehr erörtern, obgleich es schwer ist, eine in allen Fällen zutreffende Erklärung vorzuschlagen, und es nicht möglich sein wird, zu wirklich befriedigenden Schlussfolgerungen zu gelangen.

Beginnen wir mit den Bakterien und Agglutininbakterien und nehmen an, dass die von diesen Stoffen in reinem Wasser getragene Ladung von der Ionisation gewisser Oberflächeneiweissstoffe der genannten

Substanzen herrührt. Infolge des Gehalts an Aminosäuren, aus welchen das Eiweiss hauptsächlich besteht, wird es in Lösung, obgleich schwach, doch nach zwei Richtungen ionisiert. Spiro[1]) nennt die Eiweissionen „Zwitterionen". Schematisch kann die Ionisation folgendermassen dargestellt werden:

$$\text{Eiweissmolekül} < {H \atop OH} \quad \text{ionisiert in} \quad \underset{+}{\overset{-}{\text{Eiweissmolekül}}} < {+H^+ \atop +OH^-}.$$

In reinem Wasser wiegt die Säuredissociation vor (Hardy[2]) erwähnt dies besonders bezüglich der Globuline), so dass im allgemeinen die Eiweissmoleküle und daher auch die Bazillen, an denen sie haften, eine negative Ladung annehmen und die Neigung gewinnen, gegen die Anode zu wandern.

$$\text{Schematisch:} \quad \underset{+}{\overset{--}{\text{Eiweissmolekül}}} \begin{cases} +H^+ \\ +H^+ \\ +OH^- \end{cases}$$

und die negative Ladung waltet vor.

Durch Zusatz von $H^\cdot$-Ionen, die aus allen, mit Agglutininbakterien Vorzonen oder unregelmässige Reihen liefernden Salzen entstehen, da diese alle hydrolytisch gespalten sind, wird die Säuredissociation des Eiweisses zurückgedrängt, die überzählige negative Ladung der Bakterien nimmt allmählich ab, und die Flockungszone wird erreicht. Bei einer höhern Konzentration des Salzes hören die Flockungsmittel, welcher Natur sie auch sein mögen, auf zu wirken, und die Agglutininbakterien gehen wieder in beständige Suspension über. Innerhalb dieser Zone ist $H^\cdot$-Ion in so grosser Menge vorhanden, dass eine Säuredissociation der Eiweissmoleküle verhindert wird. Die alkalische $OH'$-Dissociation dagegen braucht nicht in gleichem Masse beeinflusst zu werden, so dass die positive Ladung des Moleküls zunimmt, und der Bazillus sich nach der Kathode zu bewegen strebt.

$$\text{Schematisch:} \quad \underset{+}{\text{Eiweissmolekül}} \begin{cases} H \\ H \\ +OH^- \end{cases}.$$

Wir können dies durch ein Beispiel zusammenfassen:

Typhusagglutinin und $Fe_2Cl_6$ $^1/_{500}$-n. Vorzone zur Kathode, weil: $\bigoplus \begin{cases} H \\ H \\ +OH^- \end{cases}$

Typhusagglutinin und $Fe_2Cl_6$ $^1/_{5000}$-n. Flockungszone keine Wanderung infolge zu grosser Trägheit in einem gewissen Punkt: $\overset{-}{\bigoplus} \begin{cases} H \\ +H^+ \\ +OH^- \end{cases}$

Typhusagglutinin und $^1/_\infty$ Nachzone zur Anode, weil: $\overset{--}{\bigoplus} \begin{cases} +H^+ \\ +H^+ \\ +OH^- \end{cases}$

[1]) Hofmeisters Beiträge **4**, 315 (1904).
[2]) Journ. f. Physiol. **33**, 255 (1905).

Diese Erklärung mag für eiweissartige Stoffe in Lösung oder Suspension einleuchtend klingen, aber sie ist von keinem grossen Wert für die von uns untersuchten unorganisierten Suspensionen. Wir haben keinen Grund für die Annahme, dass Mastix oder Sudan III sich nach zwei Richtungen ionisieren kann, unter Bildung von „Zwitterionen", und Indigo, dessen Konstitution bekannt ist, ist sicher nicht dazu befähigt. Überdies ist ein solches Verhalten im Falle des kolloidalen Platins noch weniger gut denkbar.

Bezüglich des kolloidalen Platins mag hier die Nernstsche Hypothese, die die Bildung der Helmholtzschen elektrischen Doppelschicht zu erklären sucht, Erörterung finden. Wenn z. B. eine metallische Zinkplatte in reines Wasser getaucht wird, sendet sie eine gewisse Zahl positiver Zinkionen, $Zn^{\cdot\cdot}$ aus, wodurch sie selbst eine negative Ladung annimmt, während auf ihrer Oberfläche eine elektrische Doppelschicht entsteht. Eine Lösung von kolloidalem Platin kann als aus einer unendlichen Anzahl winziger Metallplättchen bestehend angesehen werden, von denen jedes sich genau in der gleichen Weise verhält, wie eine einzelne grosse Metallplatte. Jedes Teilchen wird daher negativ geladen.

Eine mögliche Erklärung dafür, dass innerhalb der sekundären Nichtausflockungszone die Teilchen eine positive Ladung erlangen, liesse sich in folgender Weise geben: Wenn $H^{\cdot}$-Ionen in geringen Mengen zugefügt werden, werden die $Pt$-Ionen zu den Metallteilchen zurückgetrieben, bis der isoelektrische Punkt erreicht ist. Bei noch weitergehender Vermehrung der $H$-Ionen in der Flüssigkeit senden die Metallteilchen negative Ionen aus und werden positiv geladen.

Es ist jedoch nicht gut anzunehmen, dass Aggregate einer organischen Substanz, wie Mastix oder Indigo, sich in gleicher Weise verhalten können, wie eine Metallplatte, und für solche Suspensionen wäre die folgende Erklärung denkbar, dass nämlich die Aggregate ihre Ladung nicht durch die Ionisation ihrer Oberflächenmoleküle erhalten, sondern dass sich die nichtionisierten Aggregate um ein bereits in der Flüssigkeit bestehendes Ion scharen, so dass dieses nur als Verdichtungskern dient.

Eine Analogie hierzu liegt im Verhalten des Wasserdampfes vor. Wenn Luft mit Wasserdampf gesättigt wird, wirken die Staubteilchen als Kondensationskerne, um welche sich das Wasser ansammelt, um dann als Tropfen niederzufallen. Wenn die Luft staubfrei ist, finden sich keine Verdichtungskerne, und es kann ein hoher Grad von Übersättigung erreicht werden. Wilson[1]) hat indessen gezeigt, dass, wenn

[1]) Zitiert nach Whetham, Theory of solutions, S. 43.

solche übersättigte Luft durch X- oder Radiumstrahlen ionisiert wird, sofort die Bildung einer Wolke eintritt, welch letztere, je nach der Grösse der Tropfen, sich mehr oder minder rasch zu Boden senkt. Die Gasionen bilden Kondensationskerne, indem sich das Wasser vorzugsweise um die negativen Ionen ansammelt, in Ermanglung einer genügend grossen Anzahl dieser jedoch auch um die positiven.

Die Erscheinungen des osmotischen Druckes haben die physikalischen Chemiker zu der Schlussfolgerung geführt, dass sich in Lösungen das Lösungsmittel genau so verhält, als ob es ein Gas wäre. Daher scheint die Annahme nicht gesucht, dass Ionen in Lösungen Verdichtungskerne bilden können, ähnlich wie in ionisierten Gasen.

Im Falle der suspendierten Teilchen können wir annehmen, dass die $OH'$-Ionen des reinen Wassers solche Verdichtungskerne darstellen, und beim Durchschicken eines elektrischen Stroms durch die Lösung wandern die Teilchen infolge der von den Kernen getragenen Ladungen, nicht aber infolge der von ihnen selbst getragenen.

Beim Zusatz von Salzsäure oder einer andern Säure werden die $OH'$-Ionen andauernd neutralisiert, und die Teilchen verlieren ihre Ladungen. Wenn $H^{\cdot}$-Ionen in grössern Mengen zugefügt werden, bilden sie jetzt selbst Kondensationskerne und führen die Teilchen zur Kathode, vorausgesetzt, dass die Aggregate nicht zu gross sind, um die Bewegung zu verhindern.

Wir sind von diesen Erklärungen durchaus nicht befriedigt, da darin nicht nur das Theoretisieren zu weit geführt wird, sondern da sie auch drei verschiedene Gründe für eine Erscheinung annehmen, die in allen Fällen, soweit nach den Beobachtungen in den Überführungsgefässen geurteilt werden kann, sehr ähnlich ist.

Wir konnten indessen keine Auslegung ersinnen, welche sich allen drei Klassen von Suspensionen anpasst, nämlich den Eiweissaggregaten, den weniger komplexen organischen Aggregaten und den anorganischen Aggregaten. Dass hier aber in mehrfacher Hinsicht wesentliche Unterschiede zwischen diesen Suspensionen bestehen, wird durch den Umstand wahrscheinlich gemacht, dass einige ihrer Reaktionen reversibel, andere dagegen irreversibel sind. Typhusbazillen können nach der Ausflockung mit Aluminiumchlorid wieder in eine beständige Suspension übergeführt werden, indem die Konzentration der Lösung auf doppeltnormal erhöht wird — die Vorzone —, oder indem sie auf $^1/_{2000}$-norm. erniedrigt wird — die Nachzone. Anderseits kann kolloidales Platin, wenn einmal ausgeflockt, durch kein derartiges Verfahren wieder in kolloidale Lösung gebracht werden.

Bei der Erörterung dieses Gegenstandes vom theoretischen Standpunkt ist bisher vorausgesetzt worden, dass das $H^{\cdot}$-Ion für die Umkehr der Ladungen verantwortlich zu machen sei. Bei Ferri- und Aluminiumsalzen liegt indessen die Möglichkeit vor, dass die Bewegung gegen die Kathode auf der Association der suspendierten Teilchen mit dem durch Hydrolyse gebildeten Hydroxyde beruht. Solche Hydroxyde gehen leicht kolloidal in Lösung, und die Aggregate erlangen eine positive Ladung.

Es besteht indessen weder ein Grund für die Annahme, dass die Teilchen und die Hydroxyde sich in solcher Weise associieren können, noch ist eine derartige Erklärung auf das Verhalten von Suspensionen in einem Überschuss von Salzsäure allein, anwendbar. In solchen Fällen muss nur eine Umkehr der Ladungen eintreten, und es erscheint einleuchtender, diese Umkehr durch Eisen- und Aluminiumsalze auf einen Überschuss des $H^{\cdot}$-Ions, als auf Association ungeladener Teilchen mit kolloidalen Hydroxyden zurückzuführen.

Abgesehen von allen Fragen nach der Ursache für die Erlangung elektrischer Ladungen durch die Teilchen, scheinen die Ergebnisse unserer Versuche eine auffallende Ähnlichkeit mit denjenigen von Perrin[1]) aufzuweisen.

Eine kurze Beschreibung seiner Versuche ist notwendig. Wenn eine poröse Scheidewand aus einer unlöslichen Substanz in reines Wasser

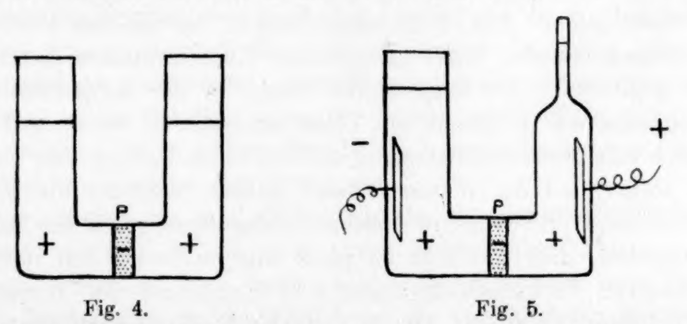



Fig. 4. Fig. 5.

getaucht wird (Fig. 4), kann zwischen dem Wasser und der fraglichen Substanz eine Potentialdifferenz entstehen. Wenn das der Fall ist, so kann sie durch den Durchgang eines elektrischen Stromes wahrnehmbar gemacht werden. In dem in der Figur dargestellten Falle ist das Wasser positiv geladen gedacht, und es sollte daher zur Kathode wandern. Perrin fand durch Messungen mit einem kapillaren Wasserstandsrohr,

[1]) Compt. rend. **136,** 1338 und **1441** (1903).

dass dies zutraf, da das Wasser in dem Kapillarrohr merklich stieg (Fig. 5). Dieser Umstand beweist, dass die Substanz der Scheidewand negativ geladen worden war. Wenn das Wasser im Wasserstandsrohr sinkt, so ist dies ein Beweis für die positive Ladung der Scheidewand. Perrin bemerkt, dass, wenn die Substanz der Scheidewand in Gestalt einer Suspension vorliegen würde, die freien Teilchen in allen Fällen dem Wasser entgegenwandern müssten, und weist auf die Bedeutung dieses Umstandes für das Verhalten kolloidaler Stoffe in Lösung unter dem Einflusse des elektrischen Stromes hin.

Bei Anwendung einer Scheidewand aus einem Stoff, der gar nicht oder nur schwach elektrisch geladen wird oder, mit andern Worten, wenn in reinem Wasser nur eine geringe oder gar keine Potentialdifferenz entsteht, fand er, dass nach schwachem Ansäuern das Wasser gegen die Anode zu bewegt wird, ein Beweis dafür, dass die Substanz der Scheidewand positiv geladen worden war und in freiem Zustand zur Kathode gewandert wäre. Wurde das Wasser schwach alkalisch gemacht, so traten die entgegengesetzten Erscheinungen ein, und die Substanz nahm positive Ladung an.

Perrin fand, dass $H^{\cdot}$- und $OH'$-Ionen die einzigen wirksamen Ionen waren. Andere Kationen und Anionen hatten auf die Entstehung einer Potentialdifferenz geringen oder gar keinen Einfluss.

Wenden wir dies auf unsere Versuche an, so finden wir unregelmässige Reihen nur bei Salzen, welche hydrolytisch gespalten sind, also $H^{\cdot}$-Ionen in Freiheit setzen. Aus irgend einem Grunde, der uns hier nicht weiter zu berühren braucht, findet bei gewissen Konzentrationen dieser Salze keine Ausflockung der Suspensionen statt. In der sekundären Nichtausflockungszone ist jedoch ein Überschuss von $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden, wodurch eine Potentialdifferenz in solchem Sinne auftritt, dass die Teilchen positiv und das Wasser negativ geladen werden. Die Teilchen wandern daher unter unsern Versuchsbedingungen gegen die Kathode, vorausgesetzt, dass sie nicht zu gross sind, während sich unter den Perrinschen Versuchsbedingungen eine Wanderung des Wassers zur Anode beobachten liess. Durch Perrins Methode kann der genaue isoelektrische Punkt bestimmt werden (und er behauptet, dass dieses Kriterium empfindlicher sei, als die gewöhnlichen Reagenzien wie Lackmus usw.), während nach unserer Methode eine solche Bestimmung nicht möglich ist.

Hardy[1]), der in ausgedehntem Masse von verschiedenen Autoren

[1]) Journ. of Physiology **24,** 288 (1899):

zitiert wird, fand, dass gewisse gekochte Eiweissstoffe im isoelektrischen Punkte ausfielen, aber in Gegenwart eine Spur Säure oder Alkali eine stabile Suspension bildeten, indem jetzt die Teilchen eine elektrische Ladung erlangten, und zwar eine positive im sauren, eine negative im alkalischen Medium. Hiervon ausgehend verallgemeinerte er, dass die Ausfällung von Kolloiden durch die Neutralisation der von den Aggregaten geführten Ladungen bedingt sei. Bechhold (loc. cit.) und Bredig[1]) schliessen sich dieser Ansicht im allgemeinen an.

Billitzer[2]) dagegen bestritt dies mit dem Einwand, dass der isoelektrische Punkt nicht notwendigerweise auch der Punkt ist, an welchem die kolloidale Lösung die grösste Unbeständigkeit zeigt. Er weist darauf hin, dass kolloidales Platin durch Behandlung mit Kaliumchlorid oder irgend einem andern, nicht hydrolysierten Salze ausgeflockt wird. Die Lösung ist unbeständig geworden, und doch kann durch ein neutrales Salz kein Unterschied in der Potentialdifferenz zwischen dem Wasser und dem Platin verursacht worden sein. Des weitern fällt Kaliumhydroxyd kolloidales Platin, und in diesem Falle würde die Potentialdifferenz eher erhöht als erniedrigt werden. Pauli[3]) spricht sich im Anschluss an seine Beobachtungen an dialysiertem Pferdeserum in Übereinstimmung mit Billitzer über diesen Punkt aus.

Im allgemeinen scheinen unsere Versuche Billitzers und Paulis Ansicht zu bekräftigen, dass die Fällung nicht notwendigerweise im isoelektrischen Punkt eintritt. Die Neutralisation von Ladungen mag eine Begleiterscheinung der Ausflockung sein, und sie ist dies augenscheinlich immer innerhalb der Grenzen unserer Versuche, aber um das Eintreten der Ausflockung innerhalb so weiter Konzentrationsbereiche, wie wir es in den Tabellen angegeben finden, rechtfertigen zu können, müssen wahrscheinlich andere Gründe von wesentlicher oder sogar von allein ausschlaggebender Bedeutung sein.

Aber selbst wenn man die tatsächliche Neutralisation elektrischer Ladungen von den für die Ausflockung massgebenden Faktoren ausschliessen wollte, so wäre damit nicht notwendigerweise auch gesagt, dass die Wirksamkeit der positiven Ionen der verschiedenen Elektrolyte zu leugnen sei. Im Gegenteil deutet alles darauf hin, dass die positiven Ionen eine wichtige Rolle spielen. In erster Linie scheint es eine allgemeine Regel zu sein, dass die Ausflockungsgrenzen eines Salzes durch das positive Ion bestimmt werden. Die verschiedenen Natrium-

[1]) Anorganische Fermente 1901.
[2]) Diese Zeitschr. 45, 307 (1903).
[3]) Hofmeisters Beiträge 7, 531 (1906).

salze z. B. bringen die Ausflockung bei ungefähr den gleichen Verdünnungen hervor, und das Gleiche gilt von Calcium-, Eisen- und allen andern Metallsalzen. Ausserdem scheint der Ausflockungswert eines Salzes in hohem Masse von der Wertigkeit und der Zersetzungsspannung seines Metallions abhängig zu sein, während die Wertigkeit des Säureradikals von geringem oder gar keinem Einfluss zu sein scheint. Wir haben schon in der ersten Abhandlung kurz auf einige andere für die fragliche Wirkung möglicherweise in Betracht kommenden Einflüsse hingewiesen, an denen die positiven Ionen beteiligt sein können, und wir wollen hier nicht weiter darauf eingehen.

Zum Schluss wird es nicht unangebracht sein, die Ergebnisse der Abhandlungen zusammenzufassen und die Feststellung zu versuchen, bis zu welchem Grade die Ausflockung unorganisierter Suspensionen mit derjenigen von Bakterien und Agglutininbakterien vergleichbar ist.

### Die hauptsächlichsten Punkte der Übereinstimmung.

Unorganisierte Suspensionen, Bakterien und Agglutininbakterien tragen alle eine negative Elektrizitätsladung, wenn sie in reinem Wasser suspendiert sind.

Sie kehren alle diese Ladung um und werden positiv elektrisch innerhalb der Vorzonen und der sekundären Nichtausflockungszonen.

In keinem Falle scheint die blosse Neutralisation der Ladungen der einzige für die Flockungserscheinung massgebende Faktor zu sein.

### Die hauptsächlichsten Unterschiede.

**Unorganisierte Suspensionen** zeigen keine Vorzonen, aber es treten unregelmässige Reihen mit dreiwertigen Salzen auf (ausgenommen Indigo mit $Al_2Cl_6$).

**Bakterien** zeigen Vorzonen mit allen Elektolyten, durch welche sie überhaupt ausgeflockt werden, liefern dagegen keine unregelmässigen Reihen, selbst mit dreiwertigen Salzen nicht. Diese Regel ist ohne Ausnahme.

**Agglutininbakterin** zeigen, mit einigen Ausnahmen, Vorzonen mit Säuren und zweiwertigen Salzen und unregelmässige Reihen mit dreiwertigen Salzen. Unorganisierte Suspensionen und Agglutininbakterien ähneln einander daher in bezug auf die Bildung von unregelmässigen Reihen mit dreiwertigen Salzen, aber ein sehr ausgesprochener Unterschied zwischen ihnen besteht darin, dass die Gegenwart von Serum die Ausflockung unorganisierter Suspensionen verzögert oder sie sogar völlig verhindern kann, während es auf die Ausflockung von Agglutinin-

bakterien ohne Einfluss ist. Diese Tatsache ist durch gewisse Versuche erwiesen worden, deren ausführliche Wiedergabe uns der Raummangel verbietet. Wir können daher sagen, dass, obgleich viele Punkte der Übereinstimmung vorhanden zu sein scheinen, wir dennoch die Annahme für etwas verfrüht halten, dass notwendig ein enger Zusammenhang zwischen der Ausflockung von suspendierten Bakterien und ebensolchen unorganisierten Teilchen besteht. Die Ursachen der Ausflockungserscheinung sind noch keineswegs ergründet. Ausser der Neutralisation von Ladungen, welche nur eine untergeordnete Rolle spielen mag, sind andere mögliche Faktoren vorhanden, wie Adsorption und chemische Verbindung, und wir haben noch keine Anhaltspunkte dafür, wie weit derartige Umstände in Frage kommen. Es erscheint gegenwärtig eher wünschenswert, Daten zu sammeln, auf welche in Zukunft gesunde Theorien aufgebaut werden können als Theorien aufzustellen und Daten zu ihrer Stütze anzuführen. Indessen verhehlen wir uns nicht, dass wir durch diese Behauptung uns selbst ein strenges Urteil sprechen.

---

# Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur. II.

Von

**C. Zenghelis.**

Vor etwa zwei Jahren habe ich an dieser Stelle[1]) gezeigt, dass alle festen Körper, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, einen gewissen Dampfdruck besitzen. Derselbe hat bei Körpern, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt, wie bei den Metallen, Oxyden und andern Metallverbindungen, einen äusserst minimalen Wert, so dass er deswegen der Aufmerksamkeit und dem experimentellen Nachweis der Chemiker entgangen ist. Ich habe damals gezeigt, wie man die Existenz dieser Dämpfe nachweisen kann. Die Methode besteht darin, dass man Metalldämpfe durch feine Silberblätter absorbierte, welche über den zu erforschenden festen Körper in einem geschlossenen Raum befindlich, jenen Dämpfen längere Zeit ausgesetzt waren. So liess ich den festen Körper kontinuierlich verdampfen, da die durch den geringen Dampfdruck abgegebenen Metalldämpfe leicht durch das Silber absorbiert wurden, und das enthaltene Metall sich mit denselben zu einer Legierung verband. Der Nachweis des zu erforschenden Metalles in der Legierung wurde in vielen Fällen analytisch erbracht; doch wurde dasselbe auch ganz einfach aus der Änderung der Farbe des Silberblattes erkannt, das in den meisten Fällen nach der Einwirkung goldgelb, bisweilen auch mit einem rötlichen Schein, immer aber metallglänzend wurde.

Die Existenz dieser Metalldämpfe wurde in manchen Fällen auch durch andere geeignete Absorptionsmittel nachgewiesen.

Ich habe seit dieser Zeit diese Versuche mit der Absicht fortgesetzt, die Erscheinung im allgemeinen besser und im grössern Umfange zu erforschen, und dabei zu erklären, warum gerade bei Silber und nicht bei andern Metallblättern, mit welchen ich vielfach den Versuch wiederholte, eine Legierung mit den Dämpfen der festen Körper stattfand. Die Resultate dieser Untersuchungen werde ich jetzt kurz aus-

[1]) Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur: Diese Zeitschr. **50**, 219 (1904).

einander setzen. Die Versuche wurden wie früher ausgeführt. Auf einer Glasscheibe befand sich der feste Körper in Pulverform — nicht sehr fein verrieben — auf Papierunterlage, darüber wurde ein gläsernes Dreieck gestellt, auf welchem ein bis zwei feine Silberblätter angebracht waren, wie man sie gewöhnlich in Buchform in den Laboratorien vorfindet oder sich aus den Farbenhandlungen verschaffen kann. Die Ränder der Blätter befanden sich gewöhnlich über dem festen Körper in einer Höhe von 2—3 cm, doch betrug diese Höhe in einigen Fällen, wo es sich um sehr schwer verdampfende Körper handelte, wie es z. B. viele Metalle sind, nur 5—10 mm. Das Ganze wurde mit einem geräumigen Glasbecher bedeckt und durch Paraffin luftdicht abgeschlossen. In vielen Fällen wurde auch durch etwas Wasser der Raum feucht gehalten, was die Verdampfung oder wahrscheinlicher den Angriff des Silbers erleichterte.

Es folgen hier die untersuchten Körper und die dabei beobachteten Erscheinungen.

## Elemente.

Die schwer verdampfbaren Metalle, welche auch zur Oxydation keine grosse Neigung zeigen, geben, selbst nach Monaten, keinen nachweisbaren Dampf. Die andern Metalle und die untersuchten Metalloide greifen dagegen das Blattsilber leicht an.

**Kupfer.** Kupfer wurde in der Form von Feilspänen angewendet und auch in der Form, wie man es erhält, wenn man es aus gesättigter Kupfersulfatlösung mit überschüssigem, grobkörnigem Kupfersulfat nach Schiff mittels eines Zinkbleches in der Kälte fällt und im Wasserstoffstrom trocknet; im feuchten Raume, wo eine leichte Oxydation des Kupfers stattfand, konnte man nach drei Monaten erst einen leichten Angriff des Silbers bemerken. In ganz trockenem Raume war selbst nach einem Jahre kein merklicher Angriff des Silbers zu sehen, auch im Vakuum nicht nach $2^1/_2$ Monaten. Es ist wohl möglich, dass der Angriff dem entstandenen Oxyd zuzuschreiben ist. Noch besser wie mit dem Silberblatt gelang der Versuch mittels einer 10 %igen Ferrocyankaliumlösung, die sich in einem über die Kupferschicht gelegten Uhrglas befand; nach fünfzehn Tagen wurde die Farbe der Lösung schon leicht gebräunt, während nach sechs Monaten das charakteristische braunrote Ferrocyankupfer sich gebildet hatte.

**Blei.** Bei ihm wurde ebenfalls erst nach drei Monaten in feuchtem Raume ein Angegriffenwerden des Silbers an den Rändern bemerkt, das sich nach vier Monaten sehr verstärkte.

**Eisen.** Feine Eisenfeilspäne. Mit Silber war selbst nach Verlauf von drei Monaten kein sicherer Angriff zu sehen. Dagegen wurde mit 10 % Ferrocyankaliumlösung, wie bei Kupfer, schon nach vier Tagen die Farbe dunkler, doch nicht blau, was, wie ich bemerkt habe, der Fall ist, wenn Eisen in äusserst verdünnter Lösung vorhanden ist. Nach fünfzig Tagen wurde die Farbe noch dunkler und endlich durch teilweise Verdampfung an der Luft blaugrün.

**Zink.** Feilspäne. Feuchter Raum. Nach einem Monat begann schon die Bildung einer goldfarbigen Legierung an den Rändern des Silberblattes, nach fünf Monaten hatte sich dieselbe schon ganz deutlich weiter schwach verbreitet.

**Zinn.** Feilspäne. Auch durch Fällen aus Zinnchlorür mit Zinkamalgam in einer Platinkapsel bereitet. Nach drei Monaten war keine merkliche Veränderung an dem darüber gelegten Silber zu bemerken. Statt des Silbers legte ich ein Uhrglas mit einer 1 %igen sauren Natriummolybdatlösung über das Metall. Die Lösung war schon nach zehn Tagen hell himmelblau.

**Antimon.** In Pulverform. Nach zwölf Tagen konnte man schon die Bildung einer goldfarbigen Legierung an den Rändern des Silberblattes konstatieren, nach einem Monat war der Angriff beträchtlich, nach fünf Monaten war das Blatt brüchig geworden.

**Arsen.** In Pulverform. Nach zwölf Tagen konnte man zuerst die Bildung der Legierung an den Rändern des Silberblattes scharf sehen, nach drei Wochen war dieselbe recht deutlich und hatte sich auf das Blatt weiter verbreitet; nach zwei Monaten hatte das Blatt mehr oder weniger eine lebhafte Goldfarbe angenommen.

**Schwefel**, gefällt. Wie es zu erwarten war, konnte man schon nach fünf Tagen den ersten Angriff der Blätter konstatieren; nach drei Wochen zeigte sich der Angriff schon deutlicher, und die goldähnliche Farbe des Blattes an den Rändern war ganz ausgesprochen. Die Farbe wurde immer rötlicher mit Anlauffarben, nach vier Monaten war die Farbe schon ausgesprochen rötlich und an den Spitzen ganz schwarz geworden. Es wurden die Blätter bis zu höchstens 5 cm Abstand vom verdampfenden Stoff angegriffen; lagen sie höher, so war keine Veränderung sichtbar.

**Selen.** In sieben Tagen bildete sich schon am Rande recht deutlich eine goldfarbene Legierung, nach vier Monaten war schon das ganze Blatt legiert. Bemerkenswert war, was auch bei manchen andern Körpern beobachtet wurde, dass am Anfang nicht die dem Körper zugekehrte Fläche des Silberblattes angegriffen wurde, sondern die entgegen-

gesetzte. Ich wiederholte den Versuch noch dreimal, es war immer die obere Oberfläche angegriffen, und nur nach mehrern Tagen ging der Angriff auf der untern Seite weiter, doch immer schwächer als oben. Selbst die Ränder, welche das Pulver fast berührten, blieben in den ersten fünf bis zehn Tagen ganz unangegriffen, während man schon auf der 4 cm hoch liegenden obern Seite des Blattes die Bildung der Legierung deutlich sehen konnte. Ein zehn Tage lang, etwa 4 cm über dem Selen gelegtes Silberblatt wurde in roter Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure und Codeïnlösung nach Schlagdenhauffen und Pagel versetzt und die Anwesenheit des Selens durch die hellgrüne Färbung der Lösung nachgewiesen.

**Tellur.** Nach drei Tagen begann schon die metallglänzende Silberoberfläche matt zu werden und nach und nach schwache Anlauffarben zu zeigen; nach einem Monat konnte man deutlich eine rosarote Färbung sehen, welche sich in fünf Monaten auf der ganzen Fläche verbreitete.

**Roter Phosphor.** In sechs Tagen wurde schon die Oberfläche matt weisslich gefärbt, innerhalb fünfzig Tagen war sie weissgelblich und nach fünf Monaten vollständig rein goldgelb. Die Silberblätter zerknitterten dabei, und man hörte beim Drücken ein schwaches Knistern wie bei Zinnfolie. Vielleicht war das Silberblatt zuerst durch das gebildete Phosphorpentoxyd angegriffen worden und hatte sich erst später auch mit dem Phosphor vereinigt, worauf die Bildung der goldigen Farbe zurückzuführen ist.

## Oxyde.

**Kupferoxyd**, $CuO$. Nach einem Monat konnte man den Angriff sicher feststellen, nach fünf Monaten waren die Ränder goldfarbig geworden; die Verdampfung wurde auch durch eine 10 %ige Ferrocyankaliumlösung konstatiert, welche schon nach sieben Tagen eine gelbliche und nach 21 Tagen eine braunrote Farbe annahm.

**Bleioxyd**, $PbO$. Ein schwacher Angriff war schon, wenn auch nicht mit Sicherheit, an den Spitzen des Silberblattes nach einem Monat sichtbar; in sechs Monaten schienen die Blattspitzen entschieden goldig.

**Mennige**, $Pb_3O_4$. Ebenso wie bei Bleioxyd doch lebhafter; nach zwei Monaten war schon der Angriff ausgesprochen.

**Zinkoxyd.** Durch Verbrennung des Zinks dargestellt. Nach fünfzehn Tagen erstes Auftreten eines schwachen Angriffes, nach fünfzig Tagen immer noch schwach doch verbreiteter, auch quantitativ bestimmt[1]). Durch Fällung dargestelltes Oxyd verdampfte energischer; nach vier

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 221 (1904).

Tagen waren die Blattspitzen angegriffen. Nach einem Monate war schon der Angriff sehr lebhaft und überall verbreitet, manche Spitzen waren sogar ganz schwarz geworden.

**Eisenoxyd**, $Fe_2O_3$. Innerhalb acht Tagen zeigte sich schon ein wahrnehmbarer Angriff, dessen Farbe in einem Monat rotgoldgelb wurde, auch quantitativ bestimmt[1]).

**Eisenoxyduloxyd**, $Fe_3O_4$. In drei Monaten bildete sich eine schwache, rotgoldene, ziemlich weit über die Oberfläche verbreitete Legierung.

**Kobaltoxyd**, $CoO$. Nach fünfzehn Tagen wurde schon ein schwacher Angriff konstatiert.

**Chromoxyd**, $Cr_2O_3$. Schon nach einem Monat lebhafter Angriff. Nach fünf Monaten war das Silberblatt durch und durch mit goldähnlicher Farbe legiert, die untern Spitzen waren sogar zerfressen.

**Uranuranat**, $Ur_3O_8$. Durch Glühen von Urannitrat im Sauerstoffstrom bereitet, ergab dasselbe in acht Tagen einen merklichen Angriff; nach fünfzig Tagen hatte sich derselbe weiter verbreitet.

**Uransäure**, $UO_3.H_2O$. In zwölf Tagen zeigte sich schon ein merklicherer Angriff als bei dem vorigen Oxyd.

**Molybdäntrioxyd**, $MoO_3$. In fünf Monaten wurde die Oberfläche matt und goldgelb.

**Chromtrioxyd**, $Cr_2O_3$. Schon nach vier Tagen begannen die Ränder goldige Farbe anzunehmen. Die ganze Substanz war mehr oder weniger zerflossen, nach vier Monaten war das Ganze rotgoldig. Es wurde der Versuch in einem mit Chlorcalcium versehenen trockenen Exsikkator wiederholt. Ein sehr schwacher Angriff wurde erst nach fünfzehn Tagen an den Blatträndern beobachtet.

**Arsentrioxyd**. Sehr schwacher Angriff (goldige Farbe), nach drei Monaten erst (im trockenen Raum) bemerkbar.

**Antimontrioxyd**, $Sb_2O_3$. Der Angriff begann erst nach vier Monaten in trocknem, innerhalb drei Wochen in feuchtem Raume merklich zu werden.

**Wismutoxyd**, $Bi_2O_3$. In fünf Tagen wurden einige Spitzen schwach, in einem Monat deutlich goldig.

**Calciumoxyd**, $CaO$. Selbst nach drei Monaten war nichts zu sehen.

## Superoxyde.

**Baryumsuperoxydhydrat**, $Ba(OH)_4 + 6H_2O$. Nach fünfzehn Tagen wurden die Silberränder angegriffen. Die Existenz des Baryums wurde auch in der Bunsenschen Flamme nachgewiesen. Andere Silberblätter,

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 221 (1904).

welche 7—8 cm über dem Superoxyd lagen, waren schon nach fünfzig Tagen, besonders auf der obern Fläche, schwach angegriffen.

**Bleisuperoxyd,** $PbO_2$. Die Silberränder waren schon nach fünfzig Tagen mit rotgoldener Farbe legiert.

**Mangansuperoxyd,** $MnO_2$. Nach sieben Tagen schwacher, nach 21 Tagen starker Angriff der Silberblätter (rotgoldene Färbung).

## Hydroxyde.

**Kupferhydroxyd,** $Cu(OH)_2$. Nach vier Monaten merklicher Angriff (rotgoldene Färbung). Das blaue Hydroxyd verwandelt sich mit der Zeit in schwarzes Kupferoxyd.

**Eisenhydroxyd,** $Fe(OH)_3$. Nach drei Monaten starker Angriff (dieselbe Farbe).

**Chromhydroxyd,** $Cr(OH)_3$. Ähnlich wie beim Eisenhydroxyd. Angriff schon nach fünfzehn Tagen schwach angedeutet.

**Baryumhydroxyd,** $Ba(OH)_2$. Nach fünfzehn Tagen wahrnehmbarer, nach einem Monat starker Angriff.

**Strontiumhydroxyd.** Innerhalb sieben Tagen wahrnehmbarer, nach einundzwanzig Tagen merklicher Angriff.

## Sulfide.

**Quecksilbersulfid** (rot), $HgS$. Erst nach acht Tagen wurden die Ränder merklich angegriffen, nach einem Monat sehr starker Angriff bis zur Schwärzung, nach fünfzig Tagen das ganze Blatt goldig mit etwas geschwärzten Rändern.

**Kadmiumsulfid,** $CdS$. Merklicher schwacher Angriff nur an den Rändern erst nach zwei Monaten.

**Zinnsulfid,** $ZnS_2$. Musivgold. Das Sulfid wurde anfangs etwa zwanzig Stunden im warmen Raum aufgestellt, weil sich immer eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff zeigte. Nachdem dieselbe verschwunden, wurde der Versuch angestellt. Nach zwei Tagen spurenweiser Angriff, nach fünf Tagen sehr bedeutender Angriff, nach fünfzehn Tagen wurde die anfangs rotgoldige Farbe nach und nach purpurn und blau, nach fünfzig Tagen war das ganze Blatt durch und durch angegriffen. Die Analyse ergab neben Schwefel auch Zinn.

**Antimontrisulfid,** $Sb_2S_3$. In fünf Tagen lebhafter Angriff (goldige Farbe), nach fünfzehn Tagen viel stärker bis zur Schwärzung der Ränder.

**Arsentrisulfid,** $As_2S_3$. Schon nach zwei Tagen spurenweiser Angriff, nach acht Tagen wurde der Angriff schon merklicher, und nach

fünf Monaten war das Blatt durch und durch angegriffen; es war recht bunt gefärbt von rosarot bis purpurrot, blau und grau.

**Baryumsulfid,** *BaS*. Nach fünf Tagen Anfang des Angriffes, nach zwanzig Tagen waren die Ränder sehr stark angegriffen und goldfarbig bis schwarz gefärbt, nach fünf Monaten war das Blatt überall angegriffen mit dunkelgoldener Farbe.

Bei den Sulfiden, sowie bei Schwefel, bemerkte ich im allgemeinen, je nach der Zeit der Exposition, auf dem Silber die Bildung verschiedener Anlauffarben, welche zuletzt nach längerm Angriff ganz schwarz wurden. Dies ist charakteristisch für Bildung der Sulfide, z. B. tritt es auch auf bei der kürzern oder längern Exposition einer verdünnten Eisen- oder andern Metallsalzlösung in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre.

## Haloidverbindungen.

**Quecksilberchlorür,** $HgCl$, **Quecksilberchlorid,** $HgCl_2$, **Quecksilberjodid,** $HgJ_2$, **Quecksilbercyanid,** $Hg(CN)_2$.

Alle diese Salze untersuchte ich unter ganz ähnlichen Verhältnissen. Der Abstand der Silberblätter von dem Salze betrug 5 cm. Nach einem Monate konnte ich einen lebhaften Angriff bei all diesen Quecksilbersalzen beobachten, und zwar bezüglich der Intensität der Einwirkung in folgender Reihenfolge (qualitativ): $HgCl_2$ lebhaft, $HgCl$ noch lebhafter, $Hg(CN)_2$ ebenso wie bei vorigem, $HgJ_2$ am stärksten.

**Kupferchlorür.** Nach drei Monaten war die Oberfläche des Silberblattes matt und weissgelblich geworden.

**Bleichlorid.** Schwacher Angriff in fünfzehn Tagen, nach fünf Monaten sehr stark mit goldähnlicher Farbe.

**Bleibromid,** $PbBr_2$. Nach fünfzehn Tagen sehr merklicher, nach fünf Monaten sehr starker Angriff; die Farbe golden, die Ränder sogar grau.

**Bleijodid,** $PbJ_2$. Nach fünf Tagen starker Angriff der Ränder, goldfarbig bis schwarz, nach zwanzig Tagen sehr starker Angriff. Farbe blaugrünlich, nach fünf Monaten war das ganze Blatt angegriffen und fast zerfressen. Die Farbe sehr verschieden, goldgelb bis grau.

**Zinkchlorid,** $ZnCl_2$. Äusserst starker Angriff in fünf Tagen, das Silberblatt an vielen Stellen ganz grau.

**Eisenchlorid,** $FeCl_3$. Nach drei Monaten zeigte sich schon ein sehr starker Angriff. Die Farbe rötlichgold, das Salz grösstenteils zerflossen.

**Eisenchlorür,** $FeCl_2$. Wie beim Eisenchlorid, doch noch stärker. Eisenchlorür war teilweise oxydiert und zerflossen.

**Baryumchlorid,** $BaCl_2$. Nach drei Monaten schwach, besonders an den Rändern angegriffen, goldähnliche Farbe.

**Baryumradiumchlorid** mit 10% Radiumchlorid. Es wurde 1 g wie oben beim Baryumchlorid genommen und unter ganz ähnlichen Verhältnissen untersucht. Nach drei Monaten leichter Angriff, an den Rändern ziemlich stark und entschieden stärker als beim Baryumchlorid.

**Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid.** Unter ganz ähnlichen Verhältnissen untersucht. Der Angriff war bei allen sehr bedeutend und über das ganze Blatt verbreitet, beim Jodid viel stärker — nach fünf Tagen schon ziemlich lebhaft — wie beim Bromid, und bei demselben stärker als beim Chlorid. Die Farbe bei allen goldähnlich.

**Kaliumfluorid.** Spurenweiser Angriff erst nach acht Tagen konstatierbar. Das Salz fing an zu zerfliessen.

Man sieht bei allen Halogenverbindungen, dass die Jodide regelmässig stärker das Blattsilber angreifen als die Bromide, und diese letzten wieder stärker als die Chloride.

**Silberchlorid.** Ich stellte mit diesem Salz Versuche an, um zu sehen, ob es Chlordämpfe entwickelt, und ob diese das Silber leicht angreifen, nach sechs Tagen war nichts zu sehen, nach fünfzehn ein allgemeiner starker Angriff. Die Farbe des Silberblattes wurde, wo es schwächer angegriffen war, goldähnlich, wo stärker, rötlich und endlich purpurn und nach einem Monate an den Spitzen sogar blau. Ein Stück des Silberblattes, welches das Silberchlorid berührte, wurde auch stark goldähnlich bis purpurrot und schwarz gefärbt.

**Silberjodid.** Nach drei Monaten zeigte das Silberblatt auch nicht die geringste Veränderung.

## Nitrate.

**Bleinitrat,** $Pb(NO_3)_2$. Nach drei Monaten sehr verbreiteter, schwacher Angriff, goldähnliche Farbe.

**Nickelnitrat,** $Ni(NO_3)_2$. Sehr verbreiteter, lebhafter Angriff in drei Monaten, goldige Farbe.

**Kobaltnitrat,** $Co(NiO_3)_2$. Ganz wie bei Nickelnitrat.

**Uranylnitrat,** $UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$. Nach acht Monaten schwacher, ziemlich verbreiteter Angriff, goldige Farbe.

**Wismutsubnitrat,** $BiNO_3(OH)_2$. In acht Tagen keine Veränderung, nach einem Monate waren nur an manchen Stellen die Ränder spurenweise angegriffen.

**Kaliumnitrat,** $KNO_3$. Nach zwei Tagen kein Angriff, nach acht sehr schwacher Angriff der Ränder.

**Natriumnitrat,** $NaNO_3$. Zwei Tage zeigten keinen, acht, spurenweise verbreiteten, ein Monat überall stark verbreiteten Angriff.

## Carbonate.

**Kupfercarbonat,** $Cu_2(OH)_2CO_3$. Nach drei Monaten stark verbreiteter Angriff (rotgoldene Farbe). Manche Ränder sogar purpurrot. Kupfer wurde auch in den Silberblättern analytisch durch Ferrocyankaliumlösung nachgewiesen.

**Eisencarbonat,** $FeCO_3$. Erst nach sieben Monaten schwacher Angriff an den Silberspitzen.

**Kobaltcarbonat,** basisch. Noch nach fünf Monaten kein merklicher Angriff.

**Nickelcarbonat,** basisch. Nach fünfzehn Tagen sehr schwacher Angriff der Silberspitzen, nach fünf Monaten stellenweise ziemlich deutlicher Angriff.

**Magnesiumcarbonat,** $MgCO_3$, gefällt. Schon nach zwei Tagen fingen die Spitzen an, eine goldige Farbe anzunehmen, welche nach acht Tagen lebhafter war. In fünfzehn Tagen verbreitete sich der Angriff über die obere Fläche; die Ränder waren fast ganz, fünfzehn Tage später ganz geschwärzt.

**Baryumcarbonat,** $BaCO_3$. Nach acht Tagen nur die Ränder schwach angegriffen, nach fünf Monaten hatte sich der Angriff verbreitet und ziemlich verstärkt. Baryum wurde am Silberblatt als Baryumsulfat nachgewiesen.

**Calciumcarbonat,** $CaCO_3$, gefällt. Selbst nach zwei Monaten kein merkbarer Angriff.

**Zinkcarbonat,** basisch. In fünfzehn Tagen schon schwacher Angriff bemerkbar, und zwar auf der obern Fläche. Nach einem Monate wurde der Angriff lebhafter auf der obern und sehr schwach auf der untern Seite.

**Lithiumcarbonat,** $Li_2CO_3$. Nach fünfzehn Tagen nichts, nach fünfundvierzig schwacher, an den Rändern ziemlich verbreiteter Angriff. Goldähnliche Farbe. In der Bunsenschen Flamme wurde Lithium im Blatte sehr klar nachgewiesen.

**Kaliumcarbonat,** $K_2CO_3$. Im trockenen Raum war selbst in zwei Monaten nichts zu sehen. Im feuchten waren schon in einem Monat die Spitzen schwach goldfarbig. In der Bunsenschen Flamme liessen die angegriffenen Spitzen sehr deutlich Kalium erkennen.

**Kaliumbicarbonat,** $KHCO_3$. In einem Monat schwacher, verbreiteter Angriff.

**Natriumcarbonat,** $Na_2CO_3$. Wie beim Kaliumcarbonat.

**Natriumbicarbonat,** $NaHCO_3$. Nach sieben Tagen waren die Ränder schon lebhaft angegriffen, sowie schwach die obere Fläche. Nach fünfzehn Tagen wurde der Angriff überall stark verbreitet, noch stärker in einem Monat.

## Sulfate.

**Eisensulfat,** $FeSO_4 + 7\,H_2O$. Nach einem Monat war nur an der Spitze, nach drei auch an den Rändern ein sehr schwacher Angriff bemerkbar.

**Nickelsulfat,** $NiSO_4 + 7\,H_2O$. Nach sieben Tagen schon war ein Angriff der nähern Stellen zu beobachten, welcher im Laufe von zwei Monaten nicht viel zunahm.

**Kobaltosulfat,** $CoSO_4 + 7\,H_2O$. Nach sieben Tagen sehr schwacher, doch ziemlich verbreiteter Angriff, welcher in fünfzig Tagen ziemlich stark wurde, besonders stark nur auf der obern Fläche des am höchsten (etwa 4 cm) liegenden Blättchens. Deswegen habe ich die Versuche in der Weise wiederholt, dass ich die Blätter an zwei Stellen anbrachte, so dass das erste nur 2 cm und das zweite 6 cm über dem Kobaltsulfat lag. Nach acht Tagen war nichts zu sehen, nach weitern sechs wurden schon die Ränder der obern Fläche des untern Silberblattes schwach angegriffen, nach fünfundzwanzig Tagen waren beide Blätter schon ziemlich stark angegriffen, aber das oberste Blatt viel stärker und bei beiden die obere Fläche.

**Antimonylsulfat,** $(SbO_2)_2SO_4$. Nach sieben Tagen war schon ein Angriff der Spitzen bemerkbar, welcher in einem Monate sehr verbreitet und verstärkt wurde; die Farbe golden.

**Chromalaun,** $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24\,H_2O$. Nach drei Monaten sehr starker Angriff der untern, direkt über dem Salz liegenden Fläche mit goldähnlicher Farbe.

**Baryumsulfat,** $BaSO_4$. Nach fünfzehn Tagen war schon der Angriff deutlich. Eine Silberspitze, die das Salz berührte, wurde ganz geschwärzt.

**Calciumsulfat,** $CaSO_4$. Schon nach zwei Tagen zeigte sich ein schwacher Angriff bei der nur 1 cm hoch über dem Salz liegenden Spitze, nach zwei Tagen war schon der Angriff auch an höher liegenden Stellen merkbar. Nach zwölf war er ziemlich stark bis zur Schwärzung der Spitzen; goldähnliche Farbe.

## Phosphate.

**Bleiphosphat,** $Pb_3(PO_4)_2$, feucht. Nach acht Tagen nichts, nach einem Monate deutlicher Angriff der Ränder; goldähnliche Farbe.

**Nickelphosphat,** $Ni_3(PO_4)_2 + 7\,H_2O$. Nach einem Monat sehr schwacher, spurenweiser Angriff der Silberspitzen.

**Kobaltphosphat,** $Co_3(PO_4)_2 + 8\,H_2O$, feucht. Nach sieben Tagen waren

schon die Spitzen angegriffen, nach einem Monate war der Angriff verbreiteter, doch immer schwach.

**Calciumphosphat,** $Ca_3(PO_4)_2$. Nach zwei Monaten nur sehr schwacher Angriff der Spitzen.

## Chlorate.

**Baryumchlorat,** $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$, feucht. Schon nach zwei Tagen waren die Ränder, welche 3 cm höher als das Salz hingen, schwach angegriffen, in vier Tagen hatte sich der Angriff mehr verbreitet, nach sieben war er stark, und in fünfzehn Tagen war er sehr stark bis zur Schwärzung der Ränder und überall verbreitet. In einem Monate war das Silberblatt ganz goldfarben mit schwarzen Spitzen.

**Kaliumchlorat,** $KClO_3$. Nach sieben Tagen nichts, nach einem Monate sehr verbreiteter, schwacher Angriff, obschon die Blätter 4 cm hoch und höher lagen.

## Chromate.

**Bleichromat,** $PbCrO_4$. Nach einem Monat sehr schwacher Angriff.

**Kaliumchromat,** $K_2CrO_4$, feucht. Nach fünfzehn Tagen undeutlicher Angriff der Spitzen, nach einem Monat waren die Ränder stark angegriffen und goldfarbig.

**Kaliumbichromat,** $K_2Cr_2O_7$, feucht. Nach fünfzehn Tagen sehr schwacher Angriff der nächsten (2 cm) Spitzen. In einem Monat wurde der Angriff sehr verbreitet und die Farbe lebhaft goldähnlich.

## Andere Salze.

**Ferriarseniat,** $Fe_2(AsO_4)_2 + 4H_2O$. Nach drei Monaten waren schon die nächstliegenden (2 cm) Stellen sehr stark und überall angegriffen; goldige Farbe.

**Ferriarsenit** (basisch), $4Fe_2O_3 . As_2O_3 + 5H_2O$. Ganz wie bei dem Ferriarseniat.

**Natriumsulfit,** $Na_2SO_3 + 7H_2O$. Nach einem Monate war erst ein kaum merkbarer Angriff der Spitzen erkennbar, welcher auch im Laufe von drei Monaten nicht viel zugenommen hat.

**Natriumthiosulfat,** $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. Nach zwei Tagen wurde schon ein schwacher Angriff bemerkt, nach acht war er schon deutlich, nach einem Monat war er stark und sehr verbreitet; die Farbe goldähnlich.

**Borax,** $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Nach fünfzehn Tagen nur an den nächstliegenden Stellen ein schwacher Angriff einiger Spitzen bemerkbar, nach einem Monat war er sehr stark und verbreitet; goldähnliche Farbe.

**Jodsäure,** $HJO_3$. Nach zwei Tagen war schon der Angriff sehr stark und sehr verbreitet und durch verschiedene Farben, blau, goldig, grau usw. angedeutet. In einem Monat waren die Blätter durch und durch zerfressen und in eine grauschwarze Substanz verwandelt.

---

Statt des Silbers versuchte ich auch mit verschiedenen Metallblechen, wie Kupfer- und Nickelblech, sowie mit Aluminium- und Goldblättern die Dämpfe zu absorbieren. Doch misslangen alle diese Versuche. Das Goldblatt zeigte nur bei Zinkoxyd und bei Quecksilberoxyd in den vielen Untersuchungen einen äusserst leichten Angriff, der nur durch die Analyse konstatiert werden konnte. Diese spezifische Eigenschaft des Silbers, diese Dämpfe zu absorbieren, ist meiner Meinung nach auf zwei Gründe zurückzuführen, welche sich gewissermassen entgegenstehen. Erstens auf die Widerstandsfähigkeit des Silbers gegen den oxydierenden Einfluss der Luft, wodurch bewirkt wird, dass sich die Silberoberfläche besser mit Metallen und Metalloiden verbinden kann, und zweitens auf die verhältnismässig starke Reduktionsfähigkeit desselben bei der Einwirkung auf verschiedene Verbindungen und die chemische Verwandtschaft zum Schwefel, Arsen, Antimon usw. Zwar ist das Silber als Reduktionsmittel wenig bekannt, doch ist, wie meine Versuche, von welchen bald die Rede sein wird, beweisen, die Reduktionsfähigkeit desselben grösser, als man bis jetzt glaubte.

Was man über diese Eigenschaft bis heute kennt (Dammer, Ladenburg, Muspratt) ist nur folgendes:

Silber verbindet sich bei hohen Temperaturen sehr wahrscheinlich mit Sauerstoff und kann Wasserdampf zersetzen[1]), während bei der Abkühlung bis zur gewöhnlichen Temperatur der Sauerstoff wieder entweicht. Der in der Luft enthaltene Schwefelwasserstoff greift das Silber an und verursacht das Anlaufen desselben. Selbst in der Nähe von Phosphorzündhölzern wird Silber gebräunt oder geschwärzt[1]). Deswegen umwickelt man Silbergegenstände, um sie vor schwefelhaltigen Dämpfen zu schützen, mit Bleiweisspapier[2]). Silber in feinzerteiltem Zustand wird, nach Berthin[3]), beim Erhitzen mit Braunstein, Mennige, Kupferoxyd, -nitrat und -sulfat, Bleinitrat und -sulfat oxydiert. Kupferchlorid[4]) wird durch feinzerteiltes Silber unter Bildung von purpurfarbenem Pro-

---

[1]) Muspratt, Chemie **7**, 1646 (1900).

[2]) Muspratt, Chemie **7**, 1647 (1900).

[3]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie 1892, 670—671.

[4]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **2**, 759 (1894).

tochlorid leicht reduziert. Blankes Silber wird von Alkalichloriden an der Luft im Laufe der Jahre unter Bildung von Alkalicarbonat und Doppelchloriden angegriffen[1]). Feinzerteiltes Silber reduziert Kaliumpermanganat langsam, sowie neutrales $Fe_2(SO_4)_3$[2]). In Salmiaklösung und bei Luftzutritt wird Silber schwarz[3]). Ferricyanide wirken auf Silber ein. Silber löst sich auch beim Kochen mit $Fe_2(SO_4)_3$, sowie mit konzentrierter Jodkaliumlösung.

Das sind die wichtigsten Beispiele der Einwirkung des Silbers bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen mit Salzlösungen. Doch greift es die chemischen Verbindungen im geschmolzenen Zustande viel energischer an. So greift Silber geschmolzenes Natriumchlorid[4]) an, indem unter Entweichen von Natriumdampf etwas Chlorsilber entsteht usw. Es gibt jedoch noch viele andere Fälle, in denen ich fand, dass die Reduktionsfähigkeit und das Einwirken des Silbers auf andere Körper vorkommt, so folgende, bei welchen das Silber als dünnes Silberblatt oder in fein zerteiltem Zustande — durch Fällen desselben aus Silbernitratlösung durch Kupfer — angewandt wurde.

Mit Kaliumchloratlösung — frei von $KCl$ — während zwölf Stunden auf 80° erwärmtes Silber, sowohl in Blätter- als in Pulverform, ergab nach dem Erkalten eine in wenig Ammoniak auflösbare Trübung von Silberchlorid. In Eisenchloridlösung legte ich Silberblätter und Silberpulver. Sie wurden sofort gebräunt und geschwärzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf 80° mit verdünnter Eisenchloridlösung, (ccm $FeCl_3 = 0{\cdot}005\,Fe$) war dasselbe zu 48% zu Eisenchlorür reduziert worden, wie durch Titrierung mittels Zinnchlorür bestimmt wurde. Ein in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Zinnchlorid gelegtes Silberblatt wurde in der Kälte schon gebräunt. Dasselbe tat es in nicht angesäuerter Lösung sofort beim Erhitzen. In gesättigter Kaliumnitrat- sowie Calciumsulfatlösung wurden Silberblätter beim Erhitzen unter Luftzutritt stark geschwärzt. In ganz ähnlicher Weise verhält sich auch feinzerteiltes Silber.

Wenn man zu einer von Suboxyd freien, gesättigten Quecksilbernitratlösung Silberblätter bringt, so wird Silber sofort in der Kälte gebräunt; es löst sich, und gleichzeitig wird das Quecksilbersalz reduziert. Durch Ammoniak bildete sich dann ein weisser Niederschlag, welcher sich bald bräunte und im Überschuss sich grösstenteils, doch nicht

---

[1]) **Berthelot, Ann. Chim. Phys. 14, 1205.**
[2]) **Dammer, Handbuch der anorg. Chemie 4, 597 (1894).**
[3]) **Muspratt, Chemie 7, 1646 (1900).**
[4]) **Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie 10, 671 (1892).**

ganz wieder auflöste; mit Jodkalium bildete sich anfangs ein grünlichgelber Niederschlag. Eine gesättigte Quecksilberchloridlösung mit Silberblättern zwei Stunden lang auf 80° erwärmt, wurde zu unlöslichem Chlorür reduziert; erwärmt man eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumbichromatlösung mit Silberblättern längere Zeit, so wird sie zu grünem Chromsulfat reduziert.

Ebenso wird eine verdünnte, mit Salzsäure stark angesäuerte heisse Lösung von molybdänsaurem Natrium[1]), welche sehr empfindlich gegen starke Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Wasserstoff in statu nascendi, aber nicht gegen Eisenchlorür ist, in Gegenwart eines Silberblattes sofort durch Bildung von Molybdänblau tiefblau gefärbt. Selbst eine kalte Lösung wird durch das Silber nach einigen Minuten hell himmelblau gefärbt. Ausser mit Lösungen machte ich analoge Versuche mit festen Körpern in ganz trockenem Zustand. Zu diesem Zweck erhitzte ich Silberblätter in einigen Demonstrationszylindern fünf Stunden lang auf 110° und in gleicher Zeit die zu untersuchenden Körper, nämlich Chlorkalium, wasserfreies Kupfersulfat, Baryumsulfat und Eisenoxyd auf 140°, und brachte sie noch heiss in den Zylinder auf die Silberblätter, worauf ich die Zylinder nach der Verstöpselung mit Paraffin luftdicht schloss, so dass keine Feuchtigkeit hinein kommen konnte. Dabei beobachtete ich folgendes. Bei dem Chlorkalium trat anfangs im Laufe von drei Monaten keine Veränderung ein; dann zeigte sich in der nächsten Nähe der von Salz berührten Teile des Silbers goldgelbe Färbung; die Teile, welche das Salz selbst berührten, waren nicht angegriffen. Mit Kupfersulfat schwärzten sich die Berührungsstellen des Silbers sofort in fünf Minuten, während das Gefäss noch warm war, indem sich Schwefelkupfer bildete. Die nicht vom Salz berührten Stellen des Silbers zeigten nach einigen Tagen eine goldige Farbe um dieses herum. Mit Baryumsulfat war Silber schon in einer halben Stunde an den Stellen um das Salz herum stark angegriffen und golden gefärbt, während es an den Berührungsstellen selbst gar nicht angegriffen war. Beim Eisenoxyd war wieder Silber nur im Laufe von drei Monaten wie bei Chlorkalium an den Stellen um das Salz herum angegriffen und goldfarben.

Gleichzeitig wurden Versuche mit Baryum- und Kupfersulfat auf einem Aluminium-, bzw. Goldblatt in ganz ähnlicher Weise angestellt. Selbst nach drei Monaten war keine Spur von einem Angriff zu bemerken.

Aus den letzten Experimenten geht hervor, dass Silber auf trockenes Chlorkalium, Baryumsulfat und Eisenoxyd gar nicht einwirkt, dagegen

[1]) Siehe C. Zenghelis, Zur Volumenbestimmung des Zinns usw.: Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2046 (1901).

wird es durch ihre Dämpfe stark angegriffen. Kupfersulfat wird aber direkt von Silber bei etwas hoher Temperatur zu Sulfid reduziert, während bei Baryumsulfat die Anwesenheit von Wasser dazu nötig ist. Durch alle diese Versuche wurde es klar, warum gerade Silber das passendste Element zur Absorption der Metall- und Salzdämpfe ist: weil es die Eigenschaft hat, auf diese Dämpfe reduzierend einzuwirken und sich mit den sie bildenden Elementen zu verbinden. Diese Eigenschaft ist für manche Körper sehr ausgesprochen, so dass Silber in kurzer Zeit durch dieselben angegriffen wird, bei andern jedoch weniger, so dass es sich bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam mit ihnen verbindet.

Was die Bedingungen anbetrifft, unter welchen das Angegriffenwerden des Silbers erleichtert wird, so habe ich wieder das konstatiert, was ich früher beobachtete, nämlich dass die Anwesenheit von Feuchtigkeit und der niedrige Druck begünstigend wirken. Davon überzeugte ich mich durch viele vergleichende Versuche, welche nur qualitativer Natur waren. Einige quantitative Versuche führten mich zu keinem sichern Resultat, wegen der minimalen und kaum wägbaren Menge des aus den Salzen verdampften und mit dem Silber verbundenen Stoffes. Von den verschiedenen Versuchen führe ich nur einige Beispiele an.

Ich machte einen Versuch in trockenem Raume mit Zinkchlorid und legte die Silberblätter auf ein gläsernes Dreieck, dessen zwei Seiten ich unberührt liess, während ich die dritte durch einen Pinsel leicht, vor dem Darauflegen des Silberblattes, befeuchtete. Nach fünfzehn Tagen zeigte sich schon der Angriff der auf der feuchten Seite liegenden Blätter sehr deutlich, während die andern gar nicht angegriffen waren.

Nach einem Monate waren die Blätter schon in eine graue matte Masse verwandelt. Es scheint bei diesem Beispiel wahrscheinlich, dass auch die Zinkchloriddämpfe wasserbegierig sind.

Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen untersuchte ich dann Eisenoxyd, Zinkoxyd und Schwefelantimon, welche sorgfältig getrocknet waren, einerseits unter trockenen, anderseits unter befeuchteten Glocken. Während sich nach acht Tagen bei Eisenoxyd, in fünfzehn bei Zinkoxyd und in drei Tagen beim Schwefelantimon der erste schwache Angriff unter den feuchten Glocken zeigte, trat dieser unter den trockenen beim Eisenoxyd erst nach zwei, beim Zinkoxyd nach drei Monaten und beim Schwefelantimon nach acht Tagen auf. Bei längerm, aber gleichem Zeitraum war immer der Angriff im feuchten Raume stärker als im trockenen.

Von den Versuchen bezüglich der Einwirkung des verminderten Druckes nenne ich folgende. Ich arbeitete mit Quecksilbersulfid, Antimon, Selen usw. und Silberblättern in einfachen Exsikkatoren — ohne hygroskopischen Körper — und in Vakuumexsikkatoren, bei denen das Vakuum (25—30 cm) alle zwei Tage wieder erzeugt wurde. Dabei beobachtete ich, dass bei Quecksilbersulfid das Silberblatt im Vakuumexsikkator in acht Tagen sehr stark, im einfachen nur an den Rändern angegriffen wurde. Beim Antimon wieder im Vakuum nach drei Tagen schon merklicher Angriff, nach fünfzehn Tagen starker Angriff, ohne Vakuum erster bemerkbarer Angriff nach zwölf Tagen, nach einem Monat bedeutender Angriff der Ränder. Beim Selen im Vakuum schon nach zwei Tagen merklicher, nach sieben Tagen sehr starker Angriff der höher liegenden Blätter, ohne Vakuum erst nach sieben Tagen merklicher, in einem Monat starker Angriff.

Ähnliche zu ähnlichen Resultaten führende Versuche stellte ich mit Zinkoxyd, Eisenoxyd, Zinnsulfid, Schwefel, Baryumhydroxyd, Natriumbicarbonat, Kaliumjodid und Jodsäure an.

Ausser dem Einfluss des Vakuums fand ich, dass zum Gelingen der Experimente ein gewisser Raum nötig ist, und dass sie im sehr beschränkten Raume nicht gut gelingen. Experimente in kleinen, 150 ccm fassenden Demonstrationszylindern mit einer grossen Reihe von Körpern ergaben, dass diejenigen Körper, bei welchen in andern Experimenten der Angriff des Silbers mässig stark war, in diesen kleinen Zylindern selbst nach Verlauf von drei Monaten keine oder fast keine Einwirkung stattfand.

Versuche, um den Einfluss des Lichtes zu prüfen, führten mich zu einem negativen Ergebnis. Zu dem Zweck stellte ich Eisenoxyd, Baryumhydrat, Schwefel und Kaliumchlorid einerseits in gelbbraunen Gläsern in einem geschlossenen Schrank und gleichzeitig dieselben Körper in ähnlichen gewöhnlichen Gläsern in einen sehr hellen Raum und konnte während drei Monaten keinen Unterschied bezüglich des Angriffes merken.

Da weiter die zu untersuchenden Körper immer unten und das Silber oberhalb derselben lag, so versuchte ich es mit Eisenoxyd, Chromoxyd, Schwefel und Jodsäure in folgender andern Weise:

In einem geräumigen Glaszylinder befestigte ich in der Mitte den festen Körper und Silberblätter in einem Abstand von 3—4 cm und verfolgte vier Monate lang den Angriff der Silberblätter. Die Dämpfe wirkten nach allen Richtungen auf das Silber ein, und es war mir nicht möglich, mit Sicherheit zu konstatieren, dass die oben liegenden Blätter stärker beeinflusst wurden, obschon ich einen kleinen Unterschied in diesem Sinne zu bemerken glaubte.

Die Verdampfbarkeit aller festen Körper bei gewöhnlicher Temperatur ist in dieser Weise auch experimentell hinreichend nachgewiesen worden, doch kann der Angriff des Silbers durch diese Dämpfe keineswegs als Mass für die Verdampfbarkeit der untersuchten Stoffe dienen, selbst wenn man den Stoffen sehr lange Zeit zur Verdampfung lässt und in der sorgfältigsten Weise quantitative Bestimmungen unternimmt. Der Angriff des Silbers bei der Anordnung unserer Experimente wird der Menge der entwickelten Dämpfe nicht proportional sein, sondern hängt auch von andern Ursachen ab.

Wie die Reihe dieser Versuche ergibt, wird der Angriff hauptsächlich durch drei Ursachen bewirkt.

1. Durch die Verdampfbarkeit des festen Stoffes. Dies ist selbstverständlich und aus vielen Versuchen, besonders aus den Versuchen mit den Elementen, nachweisbar.

2. Durch die chemische Verwandtschaft der einzelnen Bestandteile der Dämpfe zu dem Silber. Das starke Angegriffenwerden des Silbers durch schwefelhaltige Stoffe wie die Sulfide, Halogenverbindungen usw., beweist diesen Einfluss genügend.

3. Durch die Leichtigkeit, mit welcher verschiedene Körper sich in Dampfform zersetzen. Bei der Einwirkung der Körper in absolut trockenem Zustand bemerkte ich, dass die um den festen Körper liegenden und denselben nicht berührenden Silberblättchen durch die Dämpfe sehr stark, während die Stellen, an denen sie den festen Körper berührten, so gut wie gar nicht angegriffen wurden. Es sind also die Dämpfe, welche auf das Silber einwirkten. Die Dämpfe können gewiss direkt das Silber als solches angreifen, doch kann man als viel wahrscheinlicher annehmen, dass die Dämpfe in diesem äusserst verdünnten Zustand sich mehr oder weniger in einer gewissen Dissociation befinden, wie ich das auch in meiner ersten Mitteilung über dasselbe Thema behauptete. Viele Beobachtungen sprechen für diese Annahme. So ist bei der Einwirkung der Dämpfe der Metalloxyde das Silber nur mit dem Metall verbunden, was besonders aus dem metallischen Glanz des Silbers hervorgeht.

Weiter wurde bemerkt, dass bei Körpern, welche als verhältnismässig leichter zersetzbar gelten, der Angriff bedeutender war, als bei andern verwandten Körpern. So greift Natriumthiosulfat das Silber viel leichter an als Natriumsulfit, die Doppelalkalicarbonate leichter als die neutralen, und Körper, welche bei nicht zu hoher Temperatur zersetzbar sind, wie Jodsäure, Quecksilberoxyd usw., greifen auch bei gewöhnlicher Temperatur das Silber viel stärker an. Für diesen Schluss spricht

auch die bei vielen Stoffen konstatierte Eigenschaft, dass ihre Dämpfe die obere und höher liegende Oberfläche des Silberblattes zunächst angreifen, obschon es viel natürlicher wäre, dass die zugekehrte und ihnen am nächsten liegende Oberfläche angegriffen würde. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Dämpfe einer nachträglichen Dissoziation unterliegen und nicht immer direkt nach ihrer Entstehung auf das Silber reagieren.

Die Annahme einer weitern Dissociation bei so ausserordentlich grosser Verdünnung ist auch keineswegs unbegründet.

Berthelot hat gefunden dass beim Reiben der Metalle dieselben besondere Düfte aussenden[1]). Er hat mit Recht diese Erscheinung auf die Verdampfung kleinster Metallteilchen zurückgeführt, was mit unsern Untersuchungen übereinstimmt; doch haben die Metalle keinen eigenen Geruch. Soviel ich weiss, sendet solche Gerüche ausser Zinn kein anderes Metall ohne Reibung aus, auch wenn man den Staub desselben durch die Nase einleitet. Eine ähnliche Erscheinung ist jedoch bei allen wohlriechenden Körpern nach den Untersuchungen von J. Aitken vorhanden; dieser Forscher hat gezeigt, dass die verschiedenen Gerüche gasartiger Natur sind, und dass sie einen ganz andern Eindruck auf das Geruchsorgan ausüben als die wohlriechende Substanz selbst. Das ist ein Beweis dafür, dass die Gase in dieser Verdünnung ihre Eigenschaften etwas verändern, welches sich nur durch die Annahme einer Dissociation erklären lässt. Doch spricht noch viel stärker dafür die durch die Entdeckung der Radioaktivität hervorgerufene neue Auffassung der Materie.

Die erste Tatsache, welche zur Annahme eines neuen Zustandes der Materie Veranlassung gab, war die Entdeckung der Kathodenstrahlen. Dieselben werden jedoch, ebenso wie die durch dieselben hervorgerufenen Strahlungen, nur aus Gasen erzeugt, welche sich im extrem verdünnten Zustand befinden. Das ist schon eine Andeutung dafür, dass man, um diese neuen Arten von Materie zu bekommen, zu welchen manche Strahlungen gehören, sie aus dem Gaszustand, und zwar in grösster Verdünnung gewinnen muss. Da die Strahlungen, welche die aktiven Körper aussenden, derselben Natur sind, wie die durch den Durchtritt der Elektrizität durch äusserst verdünnte Gase erzeugten Strahlungen, so wäre auch sehr natürlich anzunehmen, dass dieselben nicht direkt aus den festen Körpern hervorgehen, sondern aus den von diesen entweichenden Dämpfen. Die von den radioaktiven Körpern ausgesendete Emanation ist nichts anderes als ein Gas, welches zuerst $\alpha$ und

[1]) Compt. rend. 1904, 21. Mai.

dann $\beta$ und $\gamma$ Strahlen aussendet. Nach der durch starkes Erhitzen bewirkten Entfernung dieser Emanation nimmt die Aktivität des Radiums sehr ab, und es sendet anfangs nur $\alpha$-Strahlen, nämlich diejenigen Strahlen aus, welche das erste Stadium der Dissociation der Emanation bilden und ursprünglich keine Ionen, sondern ungeladene Gasteilchen sind; was kann dies anderes bedeuten, als dass sich eine neue Emanation bildet — und sie bildet sich immer, wie bekannt —, welche sich wieder teilweise zu dissociieren beginnt. Dieselbe Erklärung kann auch die von Melander[1]) in letzter Zeit auf Grund photographischer Versuche gemachte Beobachtung finden, dass alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur violette und ultraviolette Strahlen in ganz schwachem Mass aussenden, und dass die Strahlung mit der Temperaturerhöhung wächst. Die von Thomasina beobachtete Pyroradioaktivität, welche durch Verdampfung kleinster Metallteilchen hervorgerufen wird, so wie Wehnelts[2]) Beobachtungen über den Austritt negativer Ionen aus verschiedenen Oxyden sind vielleicht in ähnlicher Weise zu erklären. Die Emanation, wie man sie zuletzt erhält und durch Abkühlung in einer Röhre auf eine gewisse Zeit aufbewahren kann, wird nicht als solche direkt gebildet. Wie Rutherford fand, entstehen stufenweise verschiedene Emanationsarten, bis sie endlich zu den bekannten umgewandelt werden, und wie er in seinen letzten Arbeiten[3]) annimmt, zerfällt die Radiumemanation in sechs verschiedene Umwandlungsprodukte. Ganz ähnliche Anschauungen vertritt auch Ramsay bezüglich des Thoriums[4]). Es spricht auch zu gunsten dieser Annahme die von Boltwood gemachte Beobachtung, dass der Wirkungsbereich der Aktivität mit dem Fortschritt der Zersetzung (Emanation — *Ra A* — *Ra C*) wächst[5]). Die Radioaktivität ist aber keine ausschliessliche Eigenschaft der wenigen Körper, welche gewöhnlich als radioaktiv bezeichnet werden. Es ist durch die Arbeiten von Campbell[6]) sehr wahrscheinlich geworden, dass alle Metalle, sowie ihre Salze in geringem Mass ähnliche Strahlungen aussenden. Ferner ist es G. Le Bon[7]) gelungen, solche Strahlungen durch den Lichteffekt auf Metallbleche und andere Körper und durch chemische Reaktionen zu bekommen.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **17**, 705.
[2]) Wied. Ann. **14**, 425—467.
[3]) Phil. Mag. **10**, 290 (1905).
[4]) Journ. Chim. Phys. **3**, 617 (1905).
[5]) Chem. Centralblatt 1906, II, 215.
[6]) Chem. Centralblatt 1905, I, 1295; 1906, I, 809; II, 4.
[7]) L'évolution de la matière 1905, 142—144. 308. 344. 349 usw.

Thomson[1]) behauptet sogar und hat experimentell bestätigt, dass die meisten Körper in der Natur, wie Sand, Tonschichten, natürliche Niederschläge und besonders Mineralwässer die Fähigkeit besitzen, Emanationen zu erzeugen. Rutherford nimmt ferner an, dass es radioaktive Umwandlungen ohne Aussendung wirksamer Strahlen gibt, und dass vielleicht alle Körper sich umwandeln und unwirksame Strahlen aussenden[2]).

Durch die Annahme, dass die Radioaktivität nicht direkt aus den festen Körpern entweichen kann, sondern erst aus den aus denselben in minimalem Mass entweichenden Dämpfen, welche in diesem äusserst verdünnten Zustand teilweise sich leicht dissociieren können und zuletzt in Emanationen und Strahlungen endigen, kann man auch die seltsame Erscheinung der langsamen Dissociation der radioaktiven Körper erklären, dass sich nämlich durch die minimale und fast konstante Bildung von Dämpfen, welche in jedem Augenblick entweichen, erst die Emanation und Radioaktivität erzeugen soll. Dafür spricht auch unsere Beobachtung (siehe oben), dass das radiumhaltige Baryumchlorid in grösserm Massstabe das Silber durch seine Dämpfe angreift, als das radiumfreie. Man kann daraus schliessen, dass die Radiumsalze zu den verhältnismässig leicht verdampfbaren festen Körpern gehören. Deswegen darf man auch kein zu grosses Vertrauen auf die Berechnungen setzen, welche man über die Lebensdauer des Radiums angestellt hat, die ausserdem untereinander ungeheuere Abweichungen zeigen und keine Rücksicht auf die langsame Verdampfung der Radiumsalze nehmen. Auch die von Landolt[3]) beobachteten minimalen Gewichtsabnahmen bei vielen von seinen Versuchen sind vielleicht durch äusserst minimale Verdampfung der untersuchten Körper erklärlich.

Wenn man annimmt, dass das Radium erst verdampfen muss, bevor es nach der stufenweisen Dissociation der Dämpfe in Strahlungen ausgeht, so wird die Verdampfung immer kleiner, je kleiner die Menge des verdampfenden Körpers wird, und das Radium wird erst dann von der Erde verschwinden, wenn auch alle andern Körper verschwunden sind, welche, wie meine Versuche zeigten, langsam verdampfen und sich vielleicht auch nachher dissociieren können. Es ist dann auch kein Grund mehr vorhanden, den Ursprung des Radiums im Uran oder in einem andern der bekannten Elemente zu suchen.

---

[1]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 391—397 (1904).
[2]) Phil. Mag. **10**, 167—176 (1906).
[3]) Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. d. Wissensch. 1906, I, 15 Febr.

# Über eine Methode zur genauen Messung von Überführungszahlen.

Von

R. B. Denison und B. D. Steele.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Nach der Theorie von Arrhenius ist das Leitvermögen einer Salzlösung dem Vorhandensein freier Ionen zuzuschreiben. Diese bewegen sich unter dem Einfluss einer E. M. K. nach den Elektroden hin mit einer Geschwindigkeit, welche dem Potentialgefälle proportional ist. Die Ionengeschwindigkeiten können nun durch zwei verschiedene Methoden ermittelt werden. Die erste oder indirekte Methode wurde von Kohlrausch erfunden, als er zuerst die unabhängige Wanderung der Ionen erkannte. Nach Kohlrausch ist die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten proportional der Summe der Geschwindigkeiten von Anion und Kation, d. h. $\mu = (u + v) \times$ eine Konstante. Die Konstante ist natürlich von den gewählten Einheiten abhängig. Das Verhältnis der zwei Geschwindigkeiten $\frac{u}{v}$ war schon viele Jahre vorher von Hittorf ermittelt worden, dessen Überführungszahl $\frac{u}{u+v} = p$ für ein bestimmtes Salz denjenigen Teil der gesamten Elektrizitätsleitung, welche vom Anion übernommen wird, darstellt. Die Kenntnis von $(u + v)$ und $\frac{u}{v}$ ermöglichte alsdann die Berechnung der absoluten Geschwindigkeiten der Ionen. Um diese Methode anzuwenden, muss man sowohl die molekulare Leitfähigkeit als auch die Überführungszahl messen, und obgleich Leitfähigkeitsmessungen sich leicht und schnell ausführen lassen, kann man dasselbe für die Überführungszahlbestimmung nicht behaupten, weil öfters schwierige und zeitraubende Analysen notwendig sind. Ausserdem weiss man erst, nachdem die nötigen Analysen alle ausgeführt sind, ob ein Versuch überhaupt gelungen ist oder nicht. Inzwischen ist eine Methode zur direkten Bestimmung von Überführungszahlen und Ionengeschwindigkeiten ausgearbeitet worden. Die ersten Schritte in dieser

Richtung machte Lodge[1]). Dieser Forscher versuchte, das Vorhandensein der Ionen durch eine passende physikalische oder chemische Eigenschaft, z. B.: Farbe oder Bildung eines Niederschlags zu verdeutlichen. Bezüglich der historischen Entwicklung dieser Methode muss auf die Literatur verwiesen werden[2]), nur sei im folgenden eine kurze Skizze des heutigen Standes dieser direkten Methode gegeben. Es ist sowohl theoretisch als experimentell gezeigt worden[3]), dass wenn zwei Elektrolyte, die ein Ion gemeinsam haben, übereinander geschichtet werden, eine stabile Grenze zwischen den beiden Lösungen unter gewissen Bedingungen sich bilden wird, wenn ein elektrischer Strom durch das System hindurchfliesst. Die Hauptbedingung ist die, dass das langsamer wandernde Ion dem schnellern folgt. In einem solchen System bewegt sich die Grenze in der Wanderungsrichtung der nicht gemeinsamen Ionen und erlaubt eine Messung ihrer Geschwindigkeiten unter den obwaltenden Potentialgefällen. Um die Lage der Grenze bequem messen zu können, bedient man sich der Tatsache, dass die beiden Lösungen, zwischen denen die Grenze liegt, verschiedenes Brechungsvermögen besitzen, was eine direkte Beobachtung der Grenze mittels Fernrohr und Skala gestattet. Schicken wir z. B. einen Strom durch das folgende System Anode | $LiCl$ | $KCl$ | $KAc$ | Kathode: an der Grenze $LiCl$ | $KCl$ folgt das spezifisch langsamere $Li^{\cdot}$-Ion dem schnellern $K^{\cdot}$-Ion nach, und die Bewegung der daraus resultierenden scharfen Grenze zwischen $LiCl$ und $KCl$ gibt die Geschwindigkeit der beiden Ionen $Li^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ an. Diese Geschwindigkeit ist aber dem Potentialgefälle, unter welchem die Ionen sich bewegen, proportional, und das Potentialgefälle hängt natürlich von der Konzentration des Elektrolyten ab. Es ist jedoch gezeigt worden, dass die Konzentration des $LiCl$ sich so einstellt, dass die kleinere spezifische Geschwindigkeit des $Li^{\cdot}$-Ions gerade ausgeglichen wird, und die $Li^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen Schritt für Schritt weiter wandern, d. h. eine scharfe Grenze bilden. Genau ebenso sind die Verhältnisse an der $Ac'$ | $Cl'$-Grenze, deren Fortwanderung die Geschwindigkeit der $Ac'$- und $Cl'$-Ionen angibt. Die $Li^{\cdot}$- und $Ac'$-Ionen befinden sich jedoch in einer Region, wo das Potentialgefälle unbekannt

---

[1]) Reports British Assoc. 1886.

[2]) Whetham, Phil. Trans. A, 1893, 337; A, 1895, 507. — Masson, Phil. Trans. A, 1899, 331. — Kohlrausch, Wied. Ann. 62, 209 (1899). — Weber, Sitzungsber. der Berliner Akad. 1897. — Steele, Phil. Trans. A, 1902, 105. — Diese Zeitschr. 40, 689 (1902). — Abegg und Gaus, Diese Zeitschr. 40, 737 (1902). — Denison, Diese Zeitschr. 44, 575 (1903).

[3]) Masson, loc. cit. — Steele, loc. cit.

und nicht leicht zu ermitteln ist, während die $K^{\cdot}$- und $Cl'$-Ionen unter dem Einfluss eines und desselben Potentialgefälles wandern, nämlich unter demjenigen, welches in der homogenen „Mittellösung" von $KCl$ herrscht. Die gemessenen Geschwindigkeiten der $K^{\cdot}$- und $Cl'$-Ionen sind also direkt vergleichbar, und ein Versuch gibt sofort den Wert der Überführungszahl $\frac{u}{u+v}$ an, ohne dass man das Potentialgefälle in der Mittellösung zu wissen braucht. Will man aber die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen in cm pro Sekunde für ein Potentialgefälle von 1 Volt pro cm, d. h. die Beweglichkeiten ermitteln, so ist natürlich die Berechnung des in der Mittellösung herrschenden Potentialgefälles erforderlich. Das Verhältnis der wirklichen Ionengeschwindigkeiten unter den experimentellen Bedingungen $\frac{u}{v}$ und die mittlern Beweglichkeiten der Ionen wurden auf diese Weise für eine Anzahl Salze gemessen, und obschon die Übereinstimmung der Zahlen mit den durch die Methode von Kohlrausch und Hittorf erhaltenen Werten im allgemeinen eine befriedigende war, so waren doch in manchen Fällen unerklärliche Abweichungen vorhanden. Bei den Messungen auf direktem Wege waren stets Membrane aus Gelatine im Apparate, und es ist von Denison gezeigt worden[1]), dass in fast allen Fällen der Mangel an Übereinstimmung nicht mehr besteht, wenn man die durch die Anwesenheit der Membrane hervorgerufene Endosmose oder Kataphorese misst und mit in Rechnung bringt. Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Ausarbeitung einer Methode zur direkten Bestimmung von Ionengeschwindigkeiten, wobei eine Kataphorese gänzlich vermieden wird. Insbesondere war der Gebrauch von Gelatine zu vermeiden, nicht nur der Kataphorese wegen, sondern auch weil die Gelatine erstens bei Anwendung selbst nur schwacher Ströme schmilzt und zweitens nur mit grossen Schwierigkeiten genügend salzfrei zu erhalten ist. Die reinste Gelatine enthält Salzmengen, die im Vergleich mit einer einigermassen verdünnten Lösung des Elektrolyten nicht zu vernachlässigen sind. Es ist dies der wahrscheinlichste Grund dafür, dass wir bisher Ionengeschwindigkeiten in verdünnten Lösungen auf direktem Wege nicht haben genau messen können. Wir wissen nun, dass nur bei den einfachsten Salzen die Überführungszahl unabhängig von der Konzentration ist, was natürlich darauf hinauskommt, dass demselben Ion bei verschiedenen Konzentrationen eine scheinbar verschiedene Geschwindigkeit zukommt, und ferner, dass ein und dasselbe Ion in verschiedenen Salzen bei dersel-

[1]) Loc. cit.

ben Konzentration eine scheinbar verschiedene Geschwindigkeit hat. Diese Unregelmässigkeiten verschwinden aber in verdünnten Lösungen[1]), in welchen nach Kohlrausch und Arrhenius ein und dasselbe Ion dieselbe Beweglichkeit hat, unabhängig von dem andern Ion, mit welchem es im Salze verbunden ist. Wegen der Leichtigkeit der Manipulationen war eine Ausdehnung der direkten Methode zur Bestimmung von Ionengeschwindigkeiten sehr erwünscht, aber bevor dieses ausgeführt werden konnte, musste eine Methode zur Beobachtung einer Grenze zwischen zwei verdünnten Lösungen gefunden werden[2]). Es wurden zuerst Versuche mit einer elektrischen Methode gemacht, wobei die Verschiedenheit der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen auf beiden Seiten der Grenze deren Lage angeben sollte. Diese Versuche waren aber erfolglos. Die Benutzung von Lösungen gefärbter Salze als Indikatoren führte auch nicht zum Ziel, da in 0·02-norm. Lösung die Farben von *Cu*- und *Ni*-Salzen zu schwach sind, um von Nutzen zu sein. Es wurden auch Versuche mit den stark gefärbten Ionen einiger organischer Farbstoffe angestellt, und obwohl Salze von gewissen sauren Farbstoffen sich sehr gut als Indikatoren anwenden liessen, waren doch die basischen Farbstoffe der starken Hydrolyse wegen, nicht zu gebrauchen. Es wurden endlich gute Resultate dadurch erhalten, dass man durch passende Konstruktion des Apparats die Anwendung hoher Spannungen ermöglichte und damit schöne, leicht sichtbare Grenzen selbst in Lösungen von 0·02-norm. bis 0·01-norm. erzielte. Die Hauptschwierigkeit des Experimentierens war das Übereinanderschichten der Lösungen von Indikator und Mittelelektrolyten, ohne dass Mischung stattfinden sollte. Die Art und Weise, auf welche wir endlich zum Ziel gelangten, ist aus den Fig. 1 und 2 ersichtlich.

Der Apparat besteht aus zwei bei *G* zusammengeschmolzenen Stücken. Wenn die benutzten Indikatorlösungen spezifisch leichter als die Lösung des Mittelelektrolyten waren, so bedienten wir uns eines Apparats, der aus zwei in Fig. 1 skizzierten Teilen. zusammengebaut war. Waren dagegen die Indikatorlösungen spezifisch schwerer als die Mittellösung, so bestand der ganze Apparat aus zwei in Fig. 2 dargestellten Stücken. War endlich eine Indikatorlösung leichter, die andere schwerer als die Lösung des Elektrolyten, dessen Überführungszahl zu ermitteln war, so bauten wir den Apparat aus je einem Teil der Formen I und II zusammen. Fig. 2 zeigt im Boden des Thermostaten ein Loch mit auf-

[1]) Steele und Denison, Journ. Chem. Soc. 1902, 456.

[2]) Bei Anwendung von Gelatine werden die Ionengrenzen unsichtbar bei Konzentrationen, die unter 0·5-norm. liegen.

gelötetem Zylinder aus Kupferblech, auf welchen ein Gummiring passte. Apparat II wurde in der Weise festgehalten, dass er durch Gummiring und Loch hindurchgeschoben wurde. Beide Apparatformen bestehen aus drei Röhren: einem Elektrodengefäss *E* oder *E'*, einem Gefäss *B* oder *B'* für die Indikatorlösung, und engen Röhren *A*, bzw. *A'*, in welchen die Grenzen sich bewegen. Die Röhren *A*, *A'* müssen sorgfältig gewählt werden, überall den gleichen Querschnitt haben und genau kalibriert sein. Beim Zusammenschmelzen von *A* und *B* wird

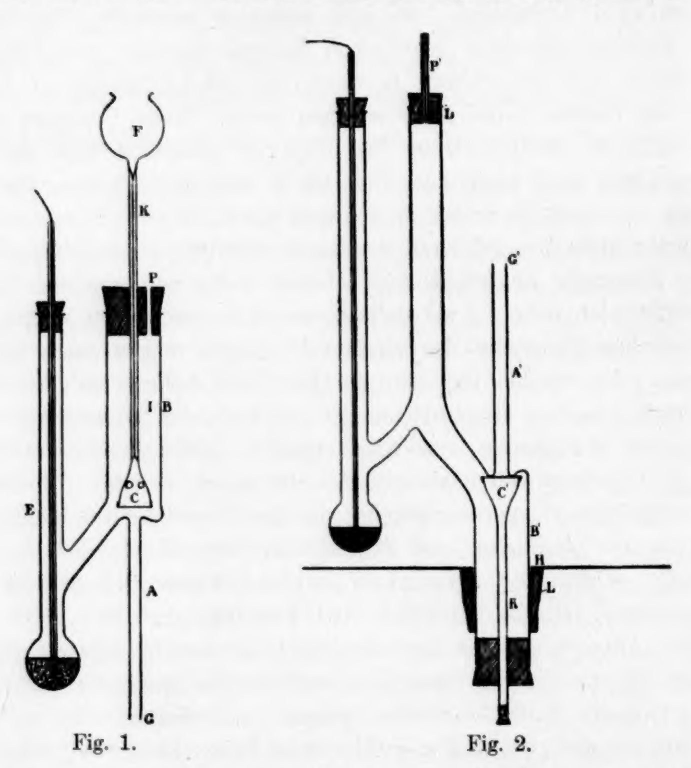



Fig. 1. Fig. 2.

*A* ein wenig in *B* hineingeschoben, so dass eine schulterartige Verbindung entsteht, auf welcher die Membranen *C*, bzw. *C'* aus Pergamentpapier genau passen. Drückt man die Membran *C* auf *A*, so kann eine in *F* hineingegossene Flüssigkeit sich mit der in *A* befindlichen Lösung nicht mischen. Die Kapillarröhren *K*, bzw. *K'* sind leicht durch Löcher in Gummipfropfen beweglich, und nachdem sich eine elektrolytische Grenze in *A* sichtbar gemacht hat, zieht man die an *K* gebundene Membran von *A* zurück, so dass der elektrische Strom durch keine Membran behindert durch den Apparat fliessen kann.

Die am Ende von *K*, bzw. *K'* befindlichen Erweiterungen sind mit Löchern versehen, damit, wenn die Membranen auf *A* oder *A'* sitzen, der Stromgang nicht verhindert wird.

Um genaue Zahlen zu bekommen, muss man die Elektroden und Elektrodenlösungen sehr sorgfältig wählen. Es ist klar, dass keine guten Grenzen erhalten werden, wenn Gasentwicklung an den Elektroden stattfindet. Meistens wurden als Indikatoren Lösungen von $LiCl$ und $NaAc$ angewandt, und die kathodische Entwicklung von Wasserstoff dadurch vermieden, dass man als Kathode einen in einen Brei von $PbO_2$ eintauchenden Bleidraht benutzte. Die Anode bestand aus $Cd$-Amalgam. Eine kurze Berechnung zeigte, dass die Volumenveränderung, welche durch die an den Elektroden sich abspielenden Reaktionen hervorgerufen wurden, vernachlässigt werden konnten. Um die Rückwanderung der an der Kathode gebildeten $OH'$-Ionen zu verhüten, wurde zu der die Kathode umgebenden Lösung etwas Essigsäure hinzugefügt. Das an der Anode sich bildende $CdCl_2$ ist schwach hydrolysiert und liefert dadurch $H^{\cdot}$-Ionen, welche durch die Lösung über die Ionengrenze nach der Kathode hinwandern würden. Jenseits der Grenze würde dadurch das Potentialgefälle vermindert, und deshalb würde man eine scheinbar zu kleine Geschwindigkeit für die betreffende Grenze bekommen. Um dies zu vermeiden, wurde die Lösung um die Anode durch Zusatz von kleinen Mengen $Li(OH)$ schwach alkalisch gehalten. Berücksichtigt man diese Details nicht, so bekommt man keine genauen Zahlen. Will man einen Versuch ausführen, so füllt man zunächst die Elektrodenkammern *E*, stellt die Elektroden ein und senkt den ganzen Apparat in einen mit Glasseiten versehenen Thermostaten ein. Es muss aber darauf geachtet werden, dass keine Flüssigkeit in *B* oder *A* hinüberfliesst.

Mittels einer Pipette füllt man dann die Röhren *A* und *A'* mit der Lösung, deren Überführungszahl, bzw. Ionengeschwindigkeit zu messen ist[1]). Der Gummipfropfen mit Kapillarröhre und Membran wird eingeschoben und die Membran fest auf *A* gedrückt, wobei Sorge getragen wird, dass keine Luftblasen unterhalb der Membran zurückbleiben. Hat man schon vorher die Elektroden mit der Stromquelle verbunden, so wird der Stromkreis dadurch geschlossen, dass man die Indikatorlösung durch *F* giesst, bis sie durch das Loch im Gummipfropfen überläuft. Die Glasstopfen werden dann hineingesetzt. Nach einigen Mi-

[1]) Benutzt man die zweite Form des Apparats, nämlich in den Fällen, wo die Indikatorlösung spezifisch schwerer als die Mittellösung ist, so stellt man *K'* ein, bevor die Flüssigkeit in die Röhre *A* hineingegossen wird.

nuten werden die Grenzen in $A$ und $A'$ sichtbar, und wenn sie etwa 1 cm in die Röhre hineingedrungen sind, hebt man die Kapillarröhre nebst Membran von $A$ weg und beginnt die Messungen. Eine Kataphorese ist nun ausgeschlossen, und die erhaltenen Resultate sind von diesem Übelstand völlig frei. Die Geschwindigkeiten, mit welchen sich die Grenzen in die Röhren bewegen, werden mittels Fernrohr und einer hinter $A$ und $A'$ gelegten Skala abgelesen. Es ist wichtig, dass die Röhren $K$ und $K'$ im Durchmesser nicht mehr als etwa 1 mm sind. Der Grund hierfür ist folgender. Denken wir uns, es wird die Überführungszahl von $NaCl$ mit Indikatoren $LiCl$ und $NaAc$ gemessen. In der einen Messröhre haben wir eine Lösung von $LiCl$ und in der andern eine von $NaAc$ über $NaCl$. Die Längen der Messröhren, die von diesen beiden Indikatorlösungen eingenommen werden, sind natürlich von der Lage der Grenzen $Li|Na$ und $Ac|Cl$ in irgend einem Moment abhängig. Entsprechend der grössern Geschwindigkeit des $Cl'$-Ions wird sich eine längere Säule von $NaAc$ als von $LiCl$ bilden, und da diese beiden Lösungen verschiedene spezifische Gewichte haben, so kommt ein hydrostatischer Druck ins Spiel, der die Tendenz hat, die ganze Flüssigkeitssäule nach der einen oder der andern Richtung hin zu verschieben, bis das hydrostatische Gleichgewicht erreicht wird. Ist dies geschehen, so sind die beiden Flüssigkeitsniveaus in $K$ und $K'$ ungleich, und diese Änderung des Niveaus verlangsamt die eine Grenze und beschleunigt die andere. Der Effekt ist schliesslich ganz derselbe als beim Vorkommen einer Kataphorese. Welche Wirkung diese Niveauänderung in $K$ und $K'$ auf die Bewegung der Grenzen in $A$ und $A'$ wirklich ausübt, hängt selbstverständlich von dem Verhältnis der Querschnitte von $K$, bzw. $K'$ und $A$, bzw. $A'$ ab. Ist $K$ sehr eng im Verhältnis zu $A$, so übt eine kleine Änderung des Niveaus in $K$ praktisch keinen Einfluss auf die Bewegung der Grenzen in $A$ aus. Die ganze während eines Versuches hervorgerufene Niveauänderung in $K$ beträgt nur einige Millimeter, und da $K$ und $K'$ Kapillarröhren sind, so ist die in $A$ und $A'$ verursachte Verschiebung der Grenzen ganz zu vernachlässigen. Bei den ersten Vorversuchen wurden ziemlich weite Röhren für $K$ und $K'$ angewandt. Der oben besprochene Effekt zeigte sich nicht, solange man mit $KCl$ arbeitete. Das rührt aber daher, dass die $K^{\cdot}$- und $Cl'$-Ionen beinahe dieselbe Beweglichkeit haben. Versuchten wir aber die Überführungszahl von $Cl'$ in $NaCl$ zu messen, so wurde der Wert 0·589 erhalten. Wurden dagegen für $K$ und $K'$ Kapillarröhren angewendet, so bekamen wir sofort den richtigen Wert 0·614.

Das Schaltungsschema, sowie die Methode zur Beleuchtung der

Grenzen waren dieselben, wie wir sie schon in unsern frühern Versuchen benutzt haben[1]). Nur dürfte noch erwähnt werden, dass Spannungen von 15 bis 180 Volt uns zur Verfügung standen, und während für die 0·1-norm. Lösungen etwa 60 Volt Klemmspannung genügten, waren für die 0·02-norm. Lösungen öfters 180 Volt nötig.

### Vorversuche.

Die einzige Schwierigkeit bei unserer Methode liegt in einer passenden Wahl der Indikatoren. Die Überführungszahl eines gegebenen Salzes bei gegebener Konzentration sollte natürlich unabhängig von dem gebrauchten Indikator sein, aber um dieses zu erzielen, muss der Indikator ganz bestimmte Bedingungen erfüllen: 1. Die spezifische Beweglichkeit des Indikatorions muss kleiner sein als die des Ions, dem es folgt. 2. Das Indikatorion darf nicht mit irgend einem andern Ion reagieren, und das Indikatorsalz darf nicht merklich hydrolysiert sein. Kurz gefasst, es dürfen im Indikator keine neuen Ionen sich bilden. 3. Der Widerstand der Indikatorlösungen darf nicht zu gross sein, d. h. die Konzentration der Indikatorionen darf nicht zu klein sein. Ferner müssen die Indikatoren so gewählt werden, dass ein allzugrosser Beweglichkeitsunterschied zwischen dem Indikatorion und dem zu messenden Ion nicht besteht. Zunächst wurde die Versuchsmethode derartig kontrolliert, dass die Überführungszahl von *KCl* und *NaCl* gemessen wurde. Die erhaltenen Zahlen befinden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1.

| Salz und Konzentration | Indikatorionen | Anionüberführungszahl = $p$ | *Hittorf*scher Wert * |
|---|---|---|---|
| 1·0-norm. *KCl* | *Li* und $(C_2H_3O_2)'$ | 0·508 | 0·514 |
| | „ „ $(H.COO)'$ | 0·513 | |
| 1·0-norm. *NaCl* | „ „ $(C_2H_3O_2)'$ | 0·614 | 0·637 |
| | „ „ $(HCOO)'$ | 0·621 | |
| 0·1-norm. *KCl* | „ „ $(C_2H_3O_2)'$ | 0·508 | 0·508 |
| | „ „ $(HCOO)'$ | 0·508 | |
| 0·1-norm. *NaCl* | „ „ $(C_2H_3O_2)'$ | 0·617 | 0·617 |
| | „ „ $(HCOO)'$ | 0·618 | |

* Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte S. 201.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Methode eine sehr genaue ist. Die Werte stimmen mit den besten, mittels des Hittorfschen Verfahrens gewonnenen, vorzüglich überein. Es ist zwar ein kleiner Unter-

---

[1]) Steele, loc. cit. — Denison, loc. cit.

schied zwischen den Werten, die wir für 1·0-norm. Lösungen bekommen haben, je nachdem essigsaures oder ameisensaures Natrium als Anodenindikator angewendet wurde, doch ist der prozentische Unterschied für *NaCl* und *KCl* etwa derselbe. Diese Differenzen sind ja klein, sie sind aber grösser als der Versuchsfehler. Wir haben die Messungen öfters wiederholt, aber immer mit demselben Resultat, und zwar 0·508 bis 0·510 für die Anionüberführungszahl von 1·0-norm. *KCl* und 0·613 bis 0·615 für 1·0-norm. *NaCl*. Die allgemein angenommenen Werte dieser Grössen sind etwa 0·514 für 1·0-norm. *KCl* und 0·63 für 1·0-norm. *NaCl*. Der Grund dieser Abweichung muss vorläufig dahingestellt bleiben; für unsern Zweck genügt es aber, dass schon in 0·1-norm. Lösungen der Unterschied zwischen unsern Zahlen und den durch die analytische Methode gelieferten nicht mehr besteht. Da wir nachher Lösungen von grösserer Konzentration als 0·1-norm. nicht der Messung unterzogen haben, so haben wir, wo es möglich war, *NaAc* als Anionindikator benutzt. Würde man aber mit konzentriertern Lösungen arbeiten, so wäre es zweckmässig, ameisensaures Natrium zu gebrauchen. In sehr verdünnter Lösung, etwa 0·02- bis 0·01-norm., lässt sich $NaC_6H_5SO_3$ sehr gut als Indikator benutzen, aber in Lösungen, die eine grössere Konzentration als 0·1-norm. besitzen, treten Unregelmässigkeiten ein.

## Versuchsergebnisse.

Es wurden Überführungszahlen und Ionengeschwindigkeiten nur von solchen Salzen gemessen, die in wässeriger Lösung keine oder nur sehr geringe Hydrolyse erleiden. Die Notwendigkeit bei solchen Messungen wie den unserigen, die Hydrolyse zu berücksichtigen, kann nicht zu stark betont werden. Es hat wenig Wert, Überführungszahlmessungen an solchen Salzen, die in Lösung komplizierte Ionensysteme liefern, auszuführen. Wir dürfen nicht ohne weiteres annehmen, dass die durch die vorliegende Methode gemessene Überführungszahl das wahre Verhältnis zwischen der von dem betreffenden Ion übergeführten und der ganzen durch die Lösung gegangenen Elektrizitätsmenge darstellt, wenn andere Ionen, die nach derselben Richtung hinwandern, vorhanden sind. Bei der analytischen Methode von Hittorf gibt die für ein gegebenes Ion gefundene Überführungszahl den wahren Bruchteil der gesamten übergeführten Elektrizitätsmenge, die von dem Ion getragen wird, ob Komplexe vorhanden sind oder nicht, vorausgesetzt, dass die Elektrizität ausschliesslich von den einfachen Ionen transportiert wird. Ob die direkten und die analytischen Methoden in komplizierten Ionensystemen dieselben Überführungszahlen liefern werden,

oder ob die Anwesenheit von komplexen Ionen die Ergebnisse der beiden Methoden verschieden beeinflussen wird, muss der zukünftigen mathematischen und experimentellen Forschung überlassen werden. Unsere Methode ermöglicht eine leichte experimentelle Messung der Überführungszahl für solche Salze wie $KClO_3$, $KBrO_3$, $KClO_4$ usw., die wegen nicht unbeträchtlicher analytischer Schwierigkeiten nicht leicht mittels der Hittorfschen Methode zu messen sind.

Die Resultate der Überführungszahlmessungen sind in Tabelle 2 angegeben. Die in der letzten Spalte enthaltenen Werte stammen von Kohlrausch und Holborn[1]).

Es geht aus der Tabelle 2 hervor, dass unsere Zahlen mit den mittels des analytischen Verfahrens erhaltenen vorzüglich übereinstimmen. Eine Ausnahme bildet 1·0-norm. $NaCl$, für welches wir wiederholt $p = 0{\cdot}621$ bekamen, während Kohlrausch und Holborn $p = 0{\cdot}637$ angeben. Es dürfte vielleicht dem ältern Wert ein kleiner Fehler zugeschrieben werden. Bei Kohlrausch und Holborn findet man die gleiche Anionüberführungszahl ($p = 0{\cdot}508$) für $KCl$, $KBr$ und $KJ$. Wir finden aber in 0·1-norm. Lösung für $KCl$ $p = 0{\cdot}508$, $KBr = 0{\cdot}518$, $KJ = 0{\cdot}513$. Da dieses Resultat unerwartet war, so wurden die diesbezüglichen Versuche öfters wiederholt, immer jedoch mit demselben Ergebnis. Seitdem haben wir eine Abhandlung von Kohlrausch[2]) gefunden, die wir leider übersehen hatten. Darin gibt Kohlrausch als neueste, aus Leitfähigkeiten berechnete Beweglichkeiten an $Cl' = 65{\cdot}44$, $Br' = 67{\cdot}63$, $J' = 66{\cdot}40$. Diese Zahlen liefern für die Anionüberführungszahlen $KCl = 0{\cdot}502$, $KBr = 0{\cdot}511$, $KJ = 0{\cdot}506$, was praktisch dasselbe Verhältnis, wie das von uns gefundene ist. Die Zahlen sind nicht identisch, weil diejenigen von Kohlrausch sich auf unendliche Verdünnung beziehen, während die unserigen für 0·1-norm. gültig sind. Noch ein Beleg für die Richtigkeit unserer Werte liegt auf der Hand, wenn man die absolute Geschwindigkeit des $K^{\cdot}$-Ions in Lösungen von $KCl$, $KBr$ und $KJ$ berechnet. Wenn äquivalente Lösungen von diesen drei Salzen gleich dissociiert sind, so sollte man dieselbe Geschwindigkeit für das $K^{\cdot}$-Ion in 0·1-norm. Lösung von $KCl$, $KBr$ und $KJ$ finden. Benutzen wir die von uns gefundenen Überführungszahlen, so bekommen wir genau denselben Wert für die Geschwindigkeit des $K^{\cdot}$-Ions in äquivalenter Lösung der drei Salze. Bei Benutzung der gleichen Überführungszahl (0·508) bekommt man aber ganz verschiedene Werte für die Geschwindigkeit des $K^{\cdot}$-Ions.

---

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte.

[2]) Z. f. Elektroch. 8, 630 (1902).

Tabelle 2.

| Salz | Konzentration | Indikatorionen | | Anionüberführungszahl $\frac{v}{u+v} = p$ | *Kohlrausch* |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Kation | Anion | | |
| *KCl* | — | Lithium | $(H.COO)'$ | 0·513 | 0·514 |
| | 0·1 -n. | " | Acetat | 0·508 | 0·508 |
| | 0·02 | " | " | 0·507 | 0·507 |
| | 0·02 | " | Benzolsulfonat | 0·507 | 0·507 |
| *NaCl* | — | " | $(H.COO)'$ | 0·621 | 0·637 |
| | 0·1 -n. | " | Acetat | 0·618 | 0·617 |
| | 0·05 | " | " | 0·614 | 0·614 |
| | 0·04 | " | " | 0·612 | — |
| $BaCl_2$ | 0·7 -n. | " | " | 0·624 | — |
| | 0·1 | " | " | 0·580 | 0·585 |
| | 0·02 | " | " | 0·565 | 0·565 |
| $SrCl_2$ | 0·1 -n. | " | " | 0·601 | — |
| | 0·02 | " | " | 0·589 | — |
| $CaCl_2$ | 0·1 -n. | " | " | 0·602 | 0·64 |
| | 0·02 | " | " | 0·588 | 0·59 |
| $KNO_3$ | 0·1 -n. | " | " | 0·498 | 0·497 |
| | 0·02 | " | " | 0·498 | — |
| $K_2SO_4$ | 0·1 -n. | " | " | 0·515 | — |
| | 0·02 | " | " | 0·512 | — |
| $KClO_3$ | 0·1 -n. | " | " | 0·464 | — |
| | 0·02 | " | " | 0·466 | — |
| $KBrO_3$ | 0·1 -n. | " | " | 0·430 | — |
| | 0·02 | " | " | 0·433 | — |
| $KClO_4$ | 0·1 -n. | " | " | 0·477 | — |
| *KBr* | 0·1 -n. | " | " | 0·519 | 0·507 |
| | 0·02 | " | " | 0·518 | 0·507 |
| *KJ* | 0·1 -n. | " | " | 0·514 | 0·507 |
| | 0·02 | " | " | 0·513 | 0·507 |
| *KOH* | 1·0 -n. | " | Bromid | 0·738 | 0·735 |
| | 0·1 | " | " | 0·743 | — |
| *NaOH* | 1·0 -n. | " | " | 0·839 | 0·82 |
| | 0·1 | " | " | 0·842 | 0·81 |
| *HCl* | 0·1 -n. | Kalium | Jodat | 0·165 | 0·172 |
| | 0·02 | " | " | 0·165 | — |
| $HNO_3$ | 0·1 -n. | " | " | 0·145 | — |
| | 0·02 | " | " | 0·154 | — |
| $H_2SO_4$ | 0·1 -n. | " | " | 0·172 | 0·191 |
| | 0·02 | " | " | 0·167 | — |

**Die Messung von Ionengeschwindigkeiten.**

Da der Ausdruck „Ionengeschwindigkeit" von verschiedenen Autoren mit ganz verschiedener Bedeutung gebraucht worden ist, so ist es zu-

nächst notwendig, sich über den Begriff Klarheit zu verschaffen. Im folgenden machen wir Gebrauch von den Begriffen:

1. „Die wirklich gemessene Geschwindigkeit des Ions" [actual measured velocity], d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen oder die Grenze sich unter den Versuchsbedingungen bewegt.

2. „Die wirkliche Beweglichkeit $U$, bzw. $V$" [actual mobility], d. h. die Geschwindigkeit eines Ions in irgend einer Lösung, berechnet für ein Potentialgefälle von einem Volt pro cm.

3. „Die spezifische Beweglichkeit $u$, bzw. $v$" [specific mobility], d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Ionen eines gelösten Salzes unter dem Einfluss eines Potentialgefälles von einem Volt pro cm sich bewegen würden, wenn das Salz völlig dissociiert wäre. Es ist also die spezifische Beweglichkeit eine Konstante für ein bestimmtes Ion. Wir haben dann die Gleichungen $V = \alpha v$ und $U = \alpha u$, wo $\alpha$ der Dissociationsgrad des Elektrolyten darstellt.

4. Die „Ionenbeweglichkeiten" von Kohlrausch, $l_a$, bzw. $l_\varkappa$, welche durch die Gleichung $\mu = \alpha(l_a + l_\varkappa)$ definiert werden. Der Gebrauch des Ausdrucks „Beweglichkeit" für diese Grössen ist kaum zu empfehlen, da sie nicht die Dimensionen einer Geschwindigkeit, sondern einer Leitfähigkeit haben. Wir schlagen daher den Namen „spezifisches Ionenleitvermögen" oder „spezifische Ionenleitfähigkeit" vor [Spezific Ionic Conductivity]. Dann unterscheiden sich spezifische Beweglichkeit und spezifische Ionenleitfähigkeit nur dadurch, dass sie in verschiedenen Einheiten ausgedrückt werden:

$$u = \frac{l_\varkappa}{96540} \quad \text{und:} \quad v = \frac{l_a}{96540}.$$

5. Da $l_a$ und $l_\varkappa$ auf unendliche Verdünnung bezogen sind, so kann man die molekulare Leitfähigkeit einer Lösung bei irgend einer Konzentration ausdrücken durch $\mu = \alpha(l_a + l_\varkappa) = L_a + L_\varkappa$, wo $L_a$ und $L_\varkappa$ die Ionenleitfähigkeiten bei der betreffenden Konzentration sind. Die wirklichen Beweglichkeiten $U$ und $V$ sind direkt aus den Versuchszahlen erhaltbar, indem man die gemessenen Geschwindigkeiten der Grenzen durch das in der Messröhre herrschende Potentialgefälle dividiert. Dieses Potentialgefälle $\pi$ ist leicht zu berechnen, da nach dem Ohmschen Gesetz $i = \frac{\pi}{w}$. $i$ wird direkt gemessen, $w$ wird aus dem spezifischen Leitvermögen des Elektrolyten und dem Querschnitt der Messröhre $A$ berechnet:

$$w = \frac{1}{KA} \quad \text{und folglich:} \quad \pi = \frac{i}{AK}.$$

Tabelle 3.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Salz und Konzentration | Molekulare Leitfähigkeit | | Überführungszahl $\frac{v}{u+v}$ | | Geschwindigkeit des Anions in cm pro Sek. | | | Geschwindigkeit des Kations in cm pro Sek. | | |
| | berechnet aus $U+V$ | *Kohlrausch* | Gefunden | *Kohlrausch* | Gefunden | berechnet mit der von uns gefundenen Überführungszahl | berechnet mit der von *Kohlrausch* angegebenen Überführungszahl | Gefunden | berechnet mit der von uns gefundenen Überführungszahl | berechnet mit der von *Kohlrausch* angegebenen Überführungszahl |
| *KCl* 0·1 -norm. | 110·6 | 111·9 | 0·508 | 0·508 | 0·000582 | 0·000588 | 0·000588 | 0·000563 | 0·000568 | 0·000568 |
| 0·02 „ | 118·5 | 120·0 | 0·507 | 0·507 | 0·000624 | 0·000630 | 0·000630 | 0·000606 | 0·000613 | 0·000613 |
| *KBr* 0·1 „ | 112·8 | 114·0 | 0·519 | 0·508 | 0·000607 | 0·000613 | 0·000600 | 0·000562 | 0·000568 | 0·000582 |
| 0·02 „ | 119·7 | 119·5 | 0·518 | 0·507 | 0·000642 | 0·000641 | 0·000629 | 0·000598 | 0·000598 | 0·009611 |
| *KJ* 0·105 „ | 113·0 | 113·8 | 0·514 | 0·508 | 0·000601 | 0·000606 | 0·000597 | 0·000570 | 0·000574 | 0·000580 |
| 0·021 „ | 119·0 | 121·2 | 0·513 | 0·507 | 0·000632 | 0·000645 | 0·000637 | 0·000600 | 0·000611 | 0·000619 |
| *NaCl* 0·1 „ | 92·5 | 92·5 | 0·617 | 0·617 | 0·000591 | 0·000491 | 0·000591 | 0·000367 | 0·000367 | 0·000367 |
| $KNO_3$ 0·1 „ | 103·1 | 104·3 | 0·498 | 0·497 | 0·000532 | 0·000538 | 0·000536 | 0·000536 | 0·000543 | 0·000544 |
| 0·02 „ | 112·6 | 115·2 | 0·498 | — | 0·000581 | 0·000594 | — | 0·000587 | 0·000600 | — |
| $K_2SO_4$ 0·1 „ | 95·7 | 95·9 | 0·514 | — | 0·000510 | 0·000511 | — | 0.000482 | 0·000482 | — |
| 0·02 „ | 111·6 | 111·8 | 0·512 | — | 0·000593 | 0·000595 | — | 0·000564 | 0·000565 | — |
| $KClO_3$ 0·1 „ | 98·8 | 99·1 | 0·464 | — | 0·000474 | 0·000476 | — | 0·000549 | 0·000550 | — |
| $KBrO_3$ 0·1 „ | 93·4 | 95·1 | 0·430 | — | 0·000416 | 0·000424 | — | 0·000551 | 0·000561 | — |
| 0·02 „ | 102·3 | 104·5 | 0·433 | — | 0·000460 | 0·000468 | — | 0·000602 | 0·000614 | — |
| $BaCl_2$ 0·1 „ | 91·7 | 92·2 | 0·583 | 0·585 | 0·000554 | 0·000556 | 0·000559 | 0·000396 | 0·000398 | 0·000396 |
| 0·02 „ | 103·0 | 103·3 | 0·565 | 0·565 | 0·000603 | 0·000605 | 0·000605 | 0·000464 | 0·000466 | 0·000466 |
| $SrCl_2$ 0·1 „ | 89·6 | 90·2 | 0·600 | — | 0·000557 | 0·000560 | — | 0·000372 | 0·000374 | — |
| 0·02 „ | 99·4 | 101·0 | 0·588 | — | 0·000605 | 0·000615 | — | 0·000424 | 0·000431 | — |
| $CaCl_2$ 0·105 „ | 87·4 | 87·8 | 0·602 | 0·64 | 0·000545 | 0·000547 | 0.000582 | 0·000360 | 0·000362 | 0·000327 |
| 0·021 „ | 97·6 | 99·1 | 0·586 | 0·59 | 0·000594 | 0 000602 | 0·000605 | 0·000419 | 0·000425 | 0·000421 |
| *HCl* 0·1 „ | 350 | 351 | 0·165 | 0·172 | 0·000600 | 0·000601 | 0·000626 | 0·00303 | 0·00303 | 0·00301 |
| 0·02 „ | 368 | 367 | 0·165 | — | 0·000629 | 0·000627 | — | 0·00318 | 0·00318 | — |
| $HNO_3$ 0·1 „ | 350 | 350 | 0·145 | — | 0·000526 | 0·000527 | — | 0·00310 | 0·00310 | — |
| 0·02 „ | 359 | 364 | 0·153 | — | 0·000569 | 0·000578 | — | 0·00315 | 0·00319 | — |
| $H_2SO_4$ 0·1 „ | 234 | 225 | 0·175 | 0·191 | 0·000424 | 0·000408 | 0·000446 | 0·00200 | 0·00182 | 0·00188 |
| 0·02 „ | 280 | 286 | 0·167 | — | 0·000485 | 0·000495 | — | 0·00242 | 0·00247 | — |
| *KOH* 0·1 „ | 218 | 214 | 0·740 | 0·735 | 0·00167 | 0·00164 | 0·00163 | 0·000588 | 0·000577 | 0·000589 |

Die wirklichen Beweglichkeiten einiger Salze in 0·1-norm. und 0·02-norm. Lösungen sind gemessen worden. Die Zahlen befinden sich in Tabelle 3 (Spalten 6 und 9). In Spalten 7 und 10 mit 8 und 11 sind Zahlen angegeben, die folgenderweise aus der Leitfähigkeit berechnet wurden. Die molekulare Leitfähigkeit einer Lösung:

$$\mu = \frac{\varkappa}{\eta} = \alpha(l_a + l_\varkappa) = L_a + L_\varkappa,$$

wo $\eta$ die Konzentration in g-Äquiv. pro ccm darstellt. $\varkappa$ ist nun die spezifische Leitfähigkeit, d. h. die Strommenge, die in der Zeiteinheit zwischen zwei 1 cm entfernte Elektroden in einem Gefäss von 1 qcm Durchschnitt bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro cm geführt wird. Diese Strommenge ist offenbar proportional der Anzahl Ionen $\alpha\eta$, der spezifischen Beweglichkeiten dieser Ionen $u$ und $v$ und der auf jedem g-Ion haftenden Elektrizitätsmenge 96540 Coulombs. Wir haben also:

$$\varkappa = \alpha\eta(uv)\,96540 = \eta(U+V)\,96540$$

und daher:
$$\frac{\varkappa}{\eta} = \mu = (U+V)\,96540 = L_a + L_\varkappa,$$

also:
$$(U+V) = \frac{L_a + L_\varkappa}{96540} \quad \text{oder:} \quad = \frac{\mu}{96540}$$

und:
$$(u+v) = \frac{l_a + l_\varkappa}{96540} \quad \text{oder:} \quad = \frac{\mu_\infty}{96540}.$$

Multipliziert man den Wert von $(U+V)$ mit der Überführungszahl $\frac{U}{U+V}$, bzw. $\frac{V}{U+V}$, so bekommt man sofort $U$ und $V$.

Man sieht, dass die in Spalte 7 und 10 befindlichen Zahlen besser übereinstimmen als diejenigen in Spalte 8 und 11. Bei den ersten Zahlen sind die von uns experimentell gefundenen Überführungszahlen zur Berechnung benutzt worden, während die letztern Zahlenwerte mit Hilfe der von Kohlrausch und Holborn angegebenen Überführungszahlen berechnet wurden. Beide Überführungszahlen befinden sich in Spalte 4 und 5.

Die oben angegebene Berechnung kann in umgekehrter Weise ausgeführt werden, d. h. aus den gefundenen Werten für $U$ und $V$ kann $\mu$ leicht berechnet werden, da $\mu = (U+V)$ 96540. Diese Berechnung ist in jedem Falle durchgeführt worden, und die daraus sich ergebenden Werte von $\mu$ befinden sich in Spalte 2. Als Vergleich sind die aus dem Buch von Kohlrausch und Holborn genommenen Werte von $\mu$ bei derselben Konzentration in Kolumne 3 angegeben.

Tabelle 4.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Salz | $T = 25^{\circ}$ Molekulare $\mu$ berechnet aus $(U+V)$ | Leitfähigkeit von *Kohlrausch* | Anion-überführungszahl $\frac{v}{u+v}$ | Geschwindigkeit des Anions $v$ cm/Sek. | | Geschwindigkeit des Kations $u$ cm/Sek. | |
| | | | | Gefunden | Berechnet | Gefunden | Berechnet |
| $KCl$ | 128·2 | 128·8 | 0·507 | 0·000674 | 0·000676 | 0·000654 | 0·000658 |
| $KBr$ | 131·9 | 132·0 | 0·520 | 0·000710 | 0·000711 | 0·000656 | 0·000657 |
| $KJ$ | 130·0 | 130·9 | 0·517 | 0·000696 | 0·000701 | 0·000652 | 0·000655 |
| $KNO_3$ | 119·8 | 119·4 | 0·499 | 0·000619 | 0·000618 | 0·000621 | 0·000620 |
| $KBrO_3$ | 107·7 | 107·2 | 0·430 | 0·000480 | 0·000479 | 0·000636 | 0·000635 |
| $KClO_3$ | 113·2 | 113·2 | 0·463 | 0·000544 | 0·000544 | 0·000631 | 0·000631 |
| $K_2SO_4$ | 108·9 | 109·0 | 0·521 | 0·000588 | 0·000588 | 0·000540 | 0·000540 |
| $CaCl_2$ | 101·0 | 101·4 | 0·604 | 0·000631 | 0·000635 | 0·000412 | 0·000416 |
| $BaCl_2$ | 105·2 | 105·2 | 0·584 | 0·000638 | 0·000638 | 0·000452 | 0·000452 |
| $SrCl_2$ | 101·2 | 101·2 | 0·596 | 0·000626 | 0·000626 | 0·000424 | 0·000424 |

Ähnliches bei 25° enthält Tabelle 4. Bei dieser Temperatur haben wir eigene Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt, und in Kolumne 2 und 3 sind die gemessenen und die aus den Werten von $U$ und $V$ berechneten Werte von $\mu$. Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, ist eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten der Ionengeschwindigkeiten erreicht worden. In einzelnen Fällen sind allerdings Abweichungen vorhanden, wie zum Beispiel bei $HCl$ und $HNO_3$. Die gefundenen und berechneten Werte der Geschwindigkeit des $H^{\cdot}$-Ions stimmen sehr gut überein, nicht aber die entsprechenden Werte für die Anionen. Dies ist aber leicht erklärlich, wenn wir uns daran erinnern, dass die Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions etwa fünfmal so gross wie die des Anions ist, und daher der von dem $H^{\cdot}$-Ion in der Messröhre zurückgelegte Weg etwa fünfmal grösser als der für das Anion ist. Ein kleiner Beobachtungsfehler macht also bei dem Anion viel mehr aus als beim Kation. Dasselbe gilt im umgekehrten Sinne bei den Elektrolyten, die $OH'$-Ionen liefern. Die beobachteten Werte von $U$ und $V$ für $H_2SO_4$ in 0·1-norm. Lösung sind gar nicht in Übereinstimmung mit den aus der Leitfähigkeit berechneten Werten. Ob dieses seinen Grund in einer Unsicherheit in der Überführungszahl hat oder dem Vorhandensein komplexer Ionen zuzuschreiben ist, kann zurzeit nicht entschieden werden. Es ist aber ersichtlich, dass diese Differenz schon bei einer Konzentration von 0·02-norm. verschwunden ist.

Nach den Theorien von Kohlrausch und Arrhenius sollte in verdünnter Lösung ein und dasselbe Ion dieselbe Beweglichkeit besitzen, gleichgültig, aus welchem Salz das Ion entsteht. Es ist aber nur die

spezifische Beweglichkeit $u$, bzw. $v$, die als eine Konstante für das Ion anzusehen ist. Die wirklich gemessene Beweglichkeit $U$, bzw. $V$ ist gleich der spezifischen Beweglichkeit multipliziert mit dem Dissociationsgrad des gelösten Salzes. Daraus geht hervor, dass wir denselben Wert von $U$, bzw. $V$ für ein und dasselbe Ion in verschiedenen Salzlösungen erst dann bekommen können, wenn die beiden Salze gleich dissociiert sind. Findet man dagegen denselben Wert der wirklich gemessenen Beweglichkeit für ein und dasselbe Ion in verschiedenen Salzlösungen, so kann man umgekehrt daraus schliessen, dass die gelösten Salze den gleichen Dissociationsgrad besitzen. Tabelle 5 enthält die gefundenen Werte für die wirkliche Beweglichkeit des $K^{\cdot}$-Ions bei zwei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. Man sieht, dass dieselben Werte für das $K^{\cdot}$-Ion in $KCl$, $KBr$ und $KJ$ gefunden wurden, was darauf hindeutet, dass diese drei Salze in gleich konzentrierten Lösungen gleich viel dissociiert sind, ein Schluss, der ja aus andern Gründen öfters gezogen worden ist. Es ist auch ersichtlich, dass die andern Kaliumsalze etwas weniger dissociiert sind als die Haloide.

Tabelle 5.

Die Geschwindigkeiten des $K^{\cdot}$-Ions in verschiedenen Lösungen.

| Salz | 0·1-norm. bei 18° | 0·02-norm. bei 18° cm/Sek. | 0·1-norm. bei 25° |
|---|---|---|---|
| $KCl$ | 0·000563 | 0·000606 | 0·000654 |
| $KBr$ | 0·000562 | 0·000598 | 0·000656 |
| $KJ$ | 0·000564 | 0·000599 | 0·000652 |
| $KClO_3$ | 0·000549 | — | 0·000631 |
| $KBrO_3$ | 0·000551 | 0·000601 | 0·000636 |
| $KNO_3$ | 0·000536 | 0·000583 | 0·000621 |
| $K_2SO_4$ | 0·000510 | 0·000593 | 0·000540 |

Tabelle 6.

Die Geschwindigkeiten des $Cl'$-Ions in verschiedenen Lösungen.

| Salz | 0·1-norm. bei 18° | 0·02-norm. bei 18° | 0·1-norm. bei 25° |
|---|---|---|---|
| $KCl$ | 0·000582 | 0·000622 | 0·000674 |
| $NaCl$ | 0·000585 | — | — |
| $BaCl_2$ | 0·000554 | 0·000603 | 0·000638 |
| $SrCl_2$ | 0·000559 | 0·000604 | 0·000626 |
| $CaCl_2$ | 0·000542 | 0·000596 | 0·000631 |

In Tabelle 6 sind die Werte der wirklichen Beweglichkeiten des $Cl'$-Ions in 0·1-norm. und 0·02-norm. Lösungen bei 18 und 25° zusammengestellt. Man sieht, dass bei äquivalenter Konzentration $KCl$ und $NaCl$ etwa denselben Dissociationsgrad besitzen, und auch, dass die

Chloride der Erdalkalien unter sich gleich dissociiert sind, aber etwas weniger als $KCl$ und $NaCl$. In derselben Weise kann man den Dissociationsgrad verschiedener Salze, die ein Ion gemeinsam haben, vergleichen.

Tabelle 7 enthält eine Zusammenstellung der relativen Dissociationsgrade solcher Salze, wobei der Dissociationsgrad von $KCl$ als Einheit genommen wird. Die Zahlen geben also das Verhältnis des Dissociationsgrads des betreffenden Salzes zu demjenigen von $KCl$ an. Zum Vergleich ist auch dasselbe Verhältnis aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet angegeben.

Tabelle 7.

Geschwindigkeit des $H^{\cdot}$-Ions in Lösungen von verschiedenen Säuren.

| Säure | 0·1-norm. bei 18° | 0·02-norm. bei 18° | 0·1-norm. bei 25° |
|---|---|---|---|
| $HCl$ | 0·00304 | 0·00317 | — |
| $HNO_3$ | 0·00311 | 0·00315 | — |
| $H_2SO_4$ | 0·00201 | 0·00242 | — |

Tabelle 8.

Dissociationsgrade.

| Salz | 0·1-norm. | | 0·02-norm. | |
|---|---|---|---|---|
| | Gefunden | Berechnet | Gefunden | Berechnet |
| $KBr$ | 1·00 | 1·00 | 0·98 | — |
| $KJ$ | 1·00 | 1·01 | 0·98 | 1·01 |
| $KNO_3$ | 0·95 | 0·97 | 0·96 | 1·00 |
| $K_2SO_4$ | 0·85 | 0·83 | 0·93 | 0·91 |
| $KClO_3$ | 0·98 | — | 0·91 | — |
| $KBrO_3$ | 0·98 | — | 0·90 | — |
| $NaCl$ | 1·01 | 0·99 | — | — |
| $BaCl_2$ | 0·95 | 0·88 | 0·97 | 0·93 |
| $SrCl_2$ | 0·96 | 0·88 | 0·97 | 0·93 |
| $CaCl_2$ | 0·94 | 0·87 | 0·96 | 0·91 |
| $HCl$ | 1·01 | 1·07 | 1·02 | 1·04 |
| $HNO_3$ | 1·02 | 1·01 | 1·01 | 1·00 |

Zum Schluss darf wohl behauptet werden, dass die vorliegende Methode zur Messung von Ionengeschwindigkeiten einer ziemlichen Genauigkeit fähig ist und daher mindestens der analytischen Methode als ebenbürtig angesehen werden muss. Letzteres Verfahren ist mühsam und schwierig; nur selten lässt sich ein Experiment in einem Tage ausführen. Bei unserer Methode ist es leicht, fünf oder sechs unabhängige Versuche an einem Tage auszuführen, und ein grosser Vorteil der Methode ist der, dass man stets während der Ausführung der Ver-

suche weiss, ob alles richtig vor sich geht oder nicht. Besonders in verdünnter Lösung nimmt ein Versuch nur sehr wenig Zeit in Anspruch, da die hier nötigen hohen Spannungen den Ionen eine beträchtliche Geschwindigkeit zuerteilen. Im allgemeinen war der von Anion- und Kationgrenzen zurückgelegte Weg im ganzen etwa 6 cm mit einem wahrscheinlichen Ablesungsfehler von etwa 0·01 mm für jede Grenze, also ein Fehler von im ganzen etwa 0·3 %. Der Fehler bei der Messung des Stromes betrug höchstens 0·5 %. Letzterer Fehler kommt aber nur für die Ionengeschwindigkeitsmessungen in Betracht, nicht für die der Überführungszahlen. Es sollten also die Überführungszahlenmessungen bis auf 1 zu 300 genau sein, und die Ionengeschwindigkeiten auf mindestens 1 %. Wie man aus den Zahlenwerten ersieht, ist dieser Genauigkeitsgrad leicht erreicht worden.

Heriot-Watt College Edinburgh.

---

# Bücherschau.

**Grundriss einer Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik,** zugleich Einführung in das Studium der Geschichte der Chemie von R. Ehrenfeld. VIII + 314 S. Heidelberg, C. Winters Universitätsbuchhandlung 1906. Preis M. 8.—.

Das vorliegende Buch ist eine durchaus erfreuliche Erscheinung, durch welche der anscheinend noch jugendliche Verfasser sich sehr vorteilhaft in den kleinen Kreis der Historiker der Naturwissenschaften einführt. Das Problem ist allgemein genug gewählt, um den Leser durch die ganze Untersuchung zu fesseln, und der Verfasser weiss sich genügend oberhalb desselben zu halten, um den naheliegenden Fehler einseitiger Verhimmelung der führenden Autoren zu vermeiden. Allerdings ist er mehr geneigt zu loben als kritisch zu sezieren; doch handelt es sich ja bei seiner Darstellung meist um mehr oder weniger hervorragende Leistungen, und seine allgemeine geschichtliche Auffassung ist von dem Gedanken getragen, dass die tatsächliche Geschichte den ausgezeichneten und daher notwendigen Fall unter den vorliegenden Möglichkeiten darstellt.

Einzelne Anstände sind gelegentlich zu erheben. So Seite 8, wo vom Substanzbegriff die Rede ist, „der rein begrifflichen Abstraktion, die aus dem Inhalte der Vorstellungen über die Naturobjekte so viel als möglich das Empirische, das Erfahrungsmässige, zu beseitigen strebt, so beispielsweise das Veränderliche, das Wechselnde." Hier findet sich eine sehr verbreitete missverständliche Auffassung der Abstraktion, als beseitige sie das Erfahrungsmässige aus den durch sie zusammengefassten Erlebnissen. Was beseitigt wird, ist das, was unter einem bestimmten Gesichtspunkt nicht beachtet werden soll; das Übrigbleibende ist aber ebenso erfahrungsmässig, wie das Fortgelassene. Bei dieser Gelegenheit sei auch als stilistischer Mangel die Wiederholung gleichbedeutender Wörter ohne Erweiterung oder Vermannigfaltigung des Sinnes gerügt, der in den Nebeneinanderstellungen empirisch-erfahrungsmässig und veränderlich-wechselnd. Dies macht sich in mündlicher Rede ganz gut und zweckmässig, wenn es sich darum handelt, dem Hörer das Verweilen bei einem bestimmten Gedanken zu erleichtern, hat aber in der gedruckten Darstellung, wo der Leser an jeder Stelle beliebig verweilen kann, keinen Zweck und ist somit unschön.

Seite 189 wäre aufmerksam zu machen gewesen, dass Lavoisier im wunderlichem Gegensatze zu seiner Betonung der Gewichtsverhältnisse als der Grundlage chemischer Auffassung in seiner Elemententabelle noch Wärme und Licht beibehalten hat, obwohl deren Gewichtslosigkeit damals bereits experimentell nachgewiesen war. Hier liegt eine der so überaus häufigen geistigen Atavismen in der Entwicklungsgeschichte der führenden Männer vor.

Seite 275 steht: Gibbs nennt jeden homogenen Stoff von veränderlicher Zusammensetzung eine Phase. Dies ist unrichtig, denn Gibbs nennt jeden homogenen Stoff, ohne Rücksicht darauf, ob er von konstanter oder veränderlicher Zusammensetzung ist, eine Phase. Bereits in dem unmittelbar folgenden Beispiel der gesättigten Salzlösung tritt dies hervor, denn das konstant zusammengesetzte feste Salz wird ganz richtig ebenso als Phase bezeichnet, wie die veränderlich zusammengesetzte Lösung.

Und so liesse sich noch diese und jene Bemerkung machen, wo der Verfasser nicht ganz das Richtige getroffen hat. Dies sind aber geringe Anstände gegenüber der durchaus befriedigenden Beschaffenheit der Gesamtleistung. Dem Verfasser darf zu diesem ersten Auftreten in der Wissenschaft aufrichtig Glück gewünscht werden, und die Geschichte der Chemie wird sich hoffentlich bald und reichlich weiterer Beiträge von so solider und gewissenhafter Arbeit zu erfreuen haben. *W. O.*

---

# Ebullioskopisches Verhalten aliphatischer Säuren mit anomalen Dampfdichten.

Von

**Ernst Beckmann.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Als ich zuerst 1889 gemeinsam mit Arrhenius zeigte[1]), dass in analoger Weise wie durch van 't Hoff bei der Gefriermethode so auch bei der Siedemethode aus den beobachteten Temperaturdifferenzen das Molekulargewicht thermodynamisch ermittelt werden könnte, habe ich die molekulare Siedepunktserhöhung unter Anwendung der Formel $K = \frac{0\cdot02\, T^2}{w}$ auch für Essigsäure abgeleitet, obgleich dieselbe anomale Dampfdichte besitzt. In der genannten Formel ist die Auflösung von einem Mol Substanz in 100 g Lösungsmittel vorausgesetzt, und es bedeuten: $T$ = absolute Temperatur und $w$ = Verdampfunswärme von 1 g Substanz in Grammkalorien.

Die durch Siedeversuche mit Benzil, Anthracen und Benzoesäure gefundene Konstante (24·7—25·0) der Essigsäure stimmte mit der aus der Verdampfungswärme (Berthelot) berechneten (25·3) überein. Später ist diese Konstante auch von R. Meyer und Jaeger[2]) nach der Dampfstrommethode gefunden worden.

Während die Essigsäure zur Bildung von Doppelmolekülen neigt, hat die Schwefelsäure eine starke Tendenz, beim Siedepunkte in Schwefeltrioxyd und Wasser zu zerfallen. Auch hier wurden aus Siedepunktsbestimmungen Konstanten erhalten, welche sich mit den aus der latenten Verdampfungswärme abgeleiteten in Übereinstimmung bringen liessen[3]). Indessen möchte ich den Siedeversuchen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Beweiskraft beilegen, bis statt des leicht oxydierbaren Arsenigsäureanhydrids für die Konstantenbestimmung eine Substanz zur Verfügung

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 550 (1889).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1559 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **53**, 135 (1905).

steht, bei welcher sowohl Reaktion mit dem Lösungsmittel als auch elektrolytische Dissociation ausgeschlossen sind. Dass mit letzterer auch bei in Schwefelsäure gelösten Sulfaten zu rechnen ist, geht unter anderm aus den unten mitgeteilten Siedeversuchen hervor, nach welchen in Ameisensäure gelöste ameisensaure Salze, wie auch Kaliumsulfat starke Dissociation zeigen; auf langsame Reaktion scheinen neuere Siedeversuche mit Borsäureanhydrid in Ameisensäure zu deuten.

Um zu sehen, ob man wirklich berechtigt ist, die thermodynamisch abgeleitete Formel auf Fälle anzuwenden, wo die Dämpfe des siedenden Lösungsmittels nicht das normale Molekulargewicht besitzen, erschien besonders bei den Fettsäuren eine allgemeinere Prüfung des ebullioskopischen Verhaltens erwünscht.

Wie früher bereits gezeigt, besteht nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie zwischen der Änderung des Dampfdrucks, welche ein Mol eines fremden Körpers in 100 g Lösungsmittel hervorbringt, und der entsprechenden Siedepunktserhöhung der folgende Zusammenhang:

$$\frac{dp}{p} = \frac{w \, . \, M_0}{1{\cdot}985 \, T^2} \, dT.$$

Darin bedeutet $p$ den Dampfdruck des Lösungsmittels, $dp$ die Dampfdruckverminderung, $w$ die Verdampfungswärme von 1 g Lösungsmittel und $M_0$ das Molekulargewicht des Lösungsmittels, wie es sich aus der Dichte seines beim Siedepunkte gesättigten Dampfes im Vergleich mit $O_2 =$ 32 ergibt. $w \, . \, M_0$ entspricht der gewöhnlich angegebenen molekularen Verdampfungswärme.

Nach Raoult besteht aber weiterhin die Beziehung:

$$\frac{dp}{p} = \frac{n}{N},$$

worin $n$ die Zahl der gelösten Molekeln fremder Substanz bedeutet, $N$ die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels. Für $n = 1$ und für 100 g Lösungsmittel wird:

$$\frac{dp}{p} = \frac{M_0}{100}.$$

In dieser Gleichung bedeutet $M_0$ wiederum das Molekulargewicht aus der Dichte des gesättigten Dampfes beim Siedepunkt.

Durch Kombination beider Gleichungen ergibt sich:

$$\frac{M_0}{100} = \frac{w \, . \, M_0}{1{\cdot}985 \, T^2} \, dT$$

und weiterhin:

$$dT = K = \frac{0{\cdot}02 \, T^2}{w} \cdot \frac{M_0}{M_0} = \frac{0{\cdot}02 \, T^2}{w}.$$

Das in der Ableitung gebrauchte Molekulargewicht des Lösungsmitteldampfes hebt sich, wie man sieht, wieder heraus, und es ist für die Molekulargewichtskonstante ohne Einfluss, ob es normal oder anomal ist.

Wenn dem nicht so wäre, würde fast nirgends eine gute Übereinstimmung der aus Siedepunktsversuchen gewonnenen Werte mit denjenigen, welche aus Verdampfungswärmen abgeleitet werden, zu erwarten sein, denn fast kein Lösungsmittel dürfte beim Siedepunkt in strengerm Sinne normale Dampfdichte zeigen.

In ganz analoger Weise, wie hier bei der Siedemethode, hat van't Hoff bei der Gefriermethode die Formel $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{s}$ erhalten, in welcher $s$ die latente Schmelzwärme von 1 g Lösungsmittel in Kalorien bezeichnet. Diese letztere ist aber nichts anderes als die Differenz der latenten Sublimationswärme und der Verdampfungswärme[1]). Auch hier hat sich die Formel bewährt, gleichviel ob die bei der Ableitung intermediär angenommenen Dampfdichten einem normalen oder einem abnormen Molekulargewicht entsprechen; z. B. schliessen sich die für Benzol und Essigsäure aus den Schmelzwärmen berechneten Gefrierkonstanten den durch Gefrierversuche erhaltenen aufs engste an.

Neuerdings hat übrigens Lewis[2]) im Anschluss an meine Versuche mit Schwefelsäure zu entwickeln versucht, dass alle Lösungsmittel mit konstantem Siedepunkt, wie konzentrierte Schwefelsäure oder konstant siedende wässerige Salzsäure, auch wenn sie abnorme Dampfdichte besitzen, aus der Verdampfungswärme die molekulare Siedekonstante berechnen lassen[3]). Er macht aber darauf aufmerksam, dass sobald das Lösungsmittel fraktioniert werden kann und in der Dampfzusammensetzung variiert, eine Ermittlung der Siedepunktskonstanten aus der Verdampfungswärme nicht mehr möglich ist. Das ergibt sich meines Erachtens auch schon daraus, dass dann nicht mehr von einer einheitlichen Verdampfungswärme die Rede sein kann. Inwieweit bei der siedenden etwa 1·5 % Wasser enthaltenden Schwefelsäure gelöste Substanzen (Säureanhydride, Sulfate) die Dampfzusammensetzung zu verändern vermögen, müsste erst noch durch Versuche ermittelt werden. Die kleinen Änderungen, welche infolge blosser Erhöhung der Siedetemperatur bei verdünnten Lösungen event. Gleichgewicht, Dissociation und Verdampfungswärme erfahren, dürfen praktisch wohl allgemein unberücksichtigt bleiben.

Wenn auch oben erwähnt ist, dass durch die Versuche mit Essig-

---

[1]) Vgl. Nernst, Theoret. Chemie (4. Aufl.) 1903, S. 145.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 766 (1906). [3]) Ein Referat im Chem. Centralblatt 1906, II, 294 lässt eher das Umgekehrte vermuten.

säure die aus der Verdampfungswärme abgeleitete Formel bestätigt wurde, so erschien eine Revision doch nicht überflüssig, weil neue Bestimmungen der Verdampfungswärme zu abweichenden höhern Werten führten[1].

Bereits vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit E. Bernhard die folgenden Versuche ausgeführt. Dabei kam der Apparat mit Luftmantel für direktes Heizen zur Verwendung[2].

### Versuche mit E. Bernhard.

### 1. Ameisensäure als Lösungsmittel.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat schmolz bei + 2·5°. Ausfrierenlassen, Zentrifugieren, Trocknen mit Borsäureanhydrid und Fraktionieren bei Feuchtigkeitsabschluss lieferte ein Präparat, dass bei 101° überging und bei + 5·6° schmolz.

Bestimmung der molekularen Erhöhung:

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Benzanilid, $C_6H_5NHCOC_6H_5$ = 197. Bar. 740 mm. | | | | |
| 1. | 0·1829 | 10 | 0·225 | 1·83 | 24·2 |
| | 0·3626 | 10 | 0·425 | 3·63 | 23·0 |
| | 0·5287 | 10 | 0·595 | 5·29 | 22·2 |
| | 0·7087 | 10 | 0·785 | 7·09 | 21·8 |
| | 0·9058 | 10 | 0·965 | 9·06 | 20·9 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 24·3 | | |
| | Benzil, $C_6H_5CO.CO.C_6H_5$ = 210. Bar. 744 mm. | | | | |
| 2. | 0·1672 | 10 | 0·190 | 1·67 | 23·9 |
| | 0·3338 | 10 | 0·360 | 3·34 | 22·6 |
| | 0·5642 | 10 | 0·545 | 5·64 | 21·4 |
| | 0·7900 | 10 | 0·755 | 7·90 | 20·0 |
| | 1·0498 | 10 | 0·945 | 10·50 | 18·9 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 24·4 | | |
| | Zimtsäure, $C_6H_5CH{=}CH.COOH$ = 148. Bar. 743 mm. | | | | |
| 3. | 0·0989 | 10 | 0·160 | 0·99 | 23·9 |
| | 0·2242 | 10 | 0·350 | 2·24 | 23·1 |
| | 0·3424 | 10 | 0·520 | 3·42 | 22·2 |
| | 0·4803 | 10 | 0·700 | 4·80 | 21·6 |
| | 0·6239 | 10 | 0·880 | 6·24 | 20·8 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 24·4 | | |

### 2. Essigsäure als Lösungsmittel.

Von Kahlbaum wurde auf besondern Wunsch ein Präparat von 16·5° Schmelzpunkt geliefert, das eine weitere Reinigung überflüssig machte.

---

[1] Auch die früher benutzte Verdampfungswärme von Berthelot ergab sich nach einer von ihm selbst vorgenommenen Beseitigung eines Rechenfehlers höher.

[2] Diese Zeitschr. **21**, 246 (1896).

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Benzil, $C_6H_5CO.CO.C_6H_5 = 210$. Bar. 736 mm. | | | | |
| 4. | 0·1216 | 10 | 0·170 | 1·22 | 29·3 |
| | 0·2252 | 10 | 0·310 | 2·25 | 28·8 |
| | 0·3278 | 10 | 0·435 | 3·28 | 27·8 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 29·8 |
| 5. | 0·0211 | 10 | 0·030 | 0·21 | 29·8 |
| | 0·0993 | 10 | 0·130 | 0·99 | 27·5 |
| | 0·1815 | 10 | 0·240 | 1·82 | 27·8 |
| | 0·2807 | 10 | 0·367 | 2·81 | 27·4 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 29·3 |
| | Benzanilid, $C_6H_5NHCOC_6H_5 = 197$. Bar. 736 mm. | | | | |
| 6. | 0·0746 | 10 | 0·117 | 0·75 | 30·8 |
| | 0·1648 | 10 | 0·246 | 1·65 | 29·4 |
| | 0·2411 | 10 | 0·355 | 2·41 | 29·0 |
| | 0·3641 | 10 | 0·524 | 3·64 | 28·3 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 30·0 |
| | Benzanilid, $C_6H_5NHCOC_6H_5 = 197$. Bar. 741 mm. | | | | |
| 7. | 0·0809 | 10 | 0·115 | 0·81 | 28·0 |
| | 0·1933 | 10 | 0·282 | 1·93 | 28·7 |
| | 0·3246 | 10 | 0·467 | 3·25 | 28·3 |
| | 0·4445 | 10 | 0·625 | 4·44 | 27·7 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 29·2 |
| | Natriumacetat, $CH_3COONa = 82$. Bar. 744 mm. | | | | |
| 8. | 0·1174 | 10 | 0·419 | 1·17 | 29·3 |
| | 0·2278 | 10 | 0·814 | 2·28 | 29·3 |
| | 0·4102 | 10 | 1·454 | 4·10 | 29·1 |
| | 0·6266 | 10 | 2·224 | 6·27 | 29·1 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 29·3 |
| | *p*-Brombenzoesäure, $C_6H_4BrCOOH = 201$. Bar. 740 mm. | | | | |
| 9. | 0·1491 | 10 | 0·208 | 1·49 | 28·1 |
| | 0·3103 | 10 | 0·428 | 3·10 | 27·7 |
| | 0·5726 | 10 | 0·773 | 5·73 | 27·2 |
| | 0·8279 | 10 | 1·103 | 8·28 | 26·8 |
| | 1·1391 | 10 | 1·483 | 11·39 | 26·2 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 29·0 |

## 3. Propionsäure als Lösungsmittel.

Bei dem Rektifizieren mit Linnemannschem Aufsatz wurde aus dem Kahlbaumschen Präparat ein Produkt erhalten, welches bei 139·6° (korrigiert) konstant überging.

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Benzanilid, $C_6H_5NHCOC_6H_5$ = 197. Bar. 735 mm. | | | | |
| 10. | 0·0967 | 10 | 0·170 | 0·97 | 34·4 |
| | 0·1982 | 10 | 0·335 | 1·98 | 33·3 |
| | 0·3155 | 10 | 0·515 | 3·16 | 32·1 |
| | 0·4883 | 10 | 0·750 | 4·88 | 30·4 |
| | 0·6835 | 10 | 1·030 | 6·84 | 29·7 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 35·0 | | |
| | Benzil, $C_6H_5CO.CO.C_6H_5$ = 210. Bar. 734 mm. | | | | |
| 11. | 0·1310 | 10 | 0·215 | 1·31 | 34·4 |
| | 0·2658 | 10 | 0·425 | 2·66 | 33·5 |
| | 0·4236 | 10 | 0·640 | 4·24 | 31·7 |
| | 0·6083 | 10 | 0·870 | 6·08 | 30·0 |
| | 0·8188 | 10 | 1·110 | 8·19 | 28·4 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 35·0 | | |
| | Benzophenon, $(C_6H_5)_2CO$ = 182. Bar. 734 mm. | | | | |
| 12. | 0·0686 | 10 | 0·125 | 0·69 | 32·9 |
| | 0·1714 | 10 | 0·305 | 1·71 | 32·4 |
| | 0·2865 | 10 | 0·495 | 2·86 | 31·5 |
| | 0·4114 | 10 | 0·690 | 4·11 | 30·5 |
| | 0·5723 | 10 | 0·910 | 5·72 | 28·6 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 34·3 | | |
| | Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ = 169. Bar. 734 mm. | | | | |
| 13. | 0·1248 | 10 | 0·260 | 1·25 | 35·1 |
| | 0·2579 | 10 | 0·495 | 2·58 | 32·4 |
| | 0·4149 | 10 | 0·775 | 4·15 | 31·5 |
| | 0·5735 | 10 | 1·030 | 5·73 | 30·3 |
| | 0·7706 | 10 | 1·340 | 7·71 | 29·3 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 34·3 | | |

## 4. Normalbuttersäure als Lösungsmittel.

Fraktionieren eines Merckschen Präparats, welches als frei von Essigsäure und Kapronsäure bezeichnet war, gab beim Fraktionieren mit Linnemannschem Aufsatz einen konstant bei 163·2° (korrigiert) übergehenden Anteil.

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Benzil, $C_6H_5COCO.C_6H_5$ = 210. Bar. 737 mm. | | | | |
| 14. | 0·1263 | 10 | 0·300 | 1·26 | 50·0 |
| | 0·3302 | 10 | 0·640 | 3·30 | 40·7 |
| | 0·5423 | 10 | 0·930 | 5·42 | 36·0 |
| | 0·7927 | 10 | 1·320 | 7·93 | 34·9 |
| | 1·0307 | 10 | 1·590 | 10·30 | 32·3 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 39·8 | | |

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Benzanilid, $C_6H_5NH.CO.C_6H_5 = 197$. Bar. 739 mm. | | | | |
| 15. | 0·1639 | 10 | 0·375 | 1·64 | 45·6 |
| | 0·3214 | 10 | 0·620 | 3·21 | 38·0 |
| | 0·4870 | 10 | 0·870 | 4·87 | 35·1 |
| | 0·7162 | 10 | 1·190 | 7·16 | 32·7 |
| | 0·9228 | 10 | 1·475 | 9·23 | 31·5 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 39·2 | | |
| | *p*-Brombenzoesäure, $C_6H_4BrCOOH = 201$. Bar. 737 mm. | | | | |
| 16. | 0·2469 | 10 | 0·490 | 2·47 | 40·2 |
| | 0·5275 | 10 | 0·950 | 5·27 | 36·2 |
| | 0·8568 | 10 | 1·455 | 8·57 | 34·2 |
| | 1·2253 | 10 | 1·990 | 12·25 | 32·6 |
| | 1·6796 | 10 | 2·570 | 16·80 | 30·7 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 39·0 | | |

Die Ergebnisse der obigen Versuche mit Ameisensäure weichen von den frühern bemerkenswert ab. Während Bruni und Berti (1900) für Ameisensäure $K = 34$ fanden, ergibt sich aus den mitgeteilten Versuchen ein mittlerer Wert von $K = 24·4$ (bei grösster Verdünnung).

Für Essigsäure wurde dagegen gegenüber den frühern Versuchen ein höherer Wert gefunden: statt $K = 25·3$ $K = 29·5$ (bei grösster Verdünnung).

Angesichts dieser Differenzen habe ich mit Herrn Dr. Popa die Versuche revidiert und ergänzt.

### Versuche mit Dr. Eremie-Popa.

Die zu den Versuchen benutzte Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure waren sehr reine Präparate von Kahlbaum. Propionsäure wurde mir in dankenswerter Weise vorzüglich rein von der Hüstener Gewerkschaft zur Verfügung gestellt. Bei allen Säuren kamen nur die Anteile zur Verwendung, die innerhalb eines halben Grades konstant übergingen.

**1. Ameisensäure.** Siedepunkt 100·6°.

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5 = 210$. | | | | |
| 17. | 0·4092 | 23·9 | 0·185 | 1·71 | 22·69 |
| | 0·8101 | 23·9 | 0·365 | 3·39 | 22·61 |
| | 1·1754 | 23·9 | 0·515 | 4·92 | 21·99 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 22·8 | | |

**2. Essigsäure.** Siedepunkt 118°.

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$ = 210. | | | |
| 18. | 0·2772 | 18·02 | 0·222 | 1·54 | 30·3 |
| | 0·6017 | 18·02 | 0·475 | 3·34 | 29·9 |
| | 0·9261 | 18·02 | 0·718 | 5·14 | 29·3 |
| | | | Bei grösster Verdünnung | = | 30·7 |
| | | Acetanilid, $C_6H_5NHCOCH_3$ = 135. | | | |
| 19. | 0·2576 | 18·47 | 0·328 | 1·39 | 31·7 |
| | 0·5306 | 18·47 | 0·668 | 2·87 | 31·4 |
| | 0·8426 | 18·47 | 1·025 | 4·56 | 30·3 |
| | | | Bei grösster Verdünnung | = | 31·8 |
| | | Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ = 229. | | | |
| 20. | 0·3517 | 17·59 | 0·270 | 2·00 | 30·9 |
| | 0·7505 | 17·59 | 0·565 | 4·21 | 30·3 |
| | 1·0668 | 17·59 | 0·785 | 6·06 | 29·6 |
| | | | Bei grösster Verdünnung | = | 31·0 |
| | | Azobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_5$ = 182. | | | |
| 21. | 0·2892 | 15·66 | 0·290 | 1·85 | 28·6 |
| | 0·6794 | 15·66 | 0·673 | 4·34 | 28·5 |
| | 1·0307 | 15·66 | 0·980 | 6·58 | 27·1 |
| | | | Bei grösster Verdünnung | = | 28·65 |

Der geringere Wert bei Azobenzol dürfte auf dessen grössere Flüchtigkeit zurückzuführen sein.

**3. Propionsäure.** Siedepunkt 141°.

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$ = 210. | | | |
| 22. | 0·3616 | 18·01 | 0·320 | 2·01 | 33·40 |
| | 0·6348 | 18·01 | 0·545 | 3·52 | 32·47 |
| | 0·9479 | 18·01 | 0·805 | 5·26 | 32·11 |
| | | | Bei grösster Verdünnung | = | 35·6 |
| | | Benzanilid, $C_6H_5NH.CO.C_6H_5$ = 197. | | | |
| 23. | 0·2821 | 12·95 | 0·380 | 2·18 | 34·36 |
| | 0·5290 | 12·95 | 0·710 | 4·08 | 34·24 |
| | 0·8032 | 12·95 | 1·030 | 6·66 | 32·71 |
| | 1·0872 | 12·95 | 1·335 | 8·39 | 31·33 |
| | | | Bei grösster Verdünnung | = | 34·7 |

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Diphenylamin, $C_6H_5NHC_6H_5 = 169$. | | |
| 24. | 0·4305 | 15·13 | 0·600 | 2·85 | 35·60 |
| | 0·7675 | 15·13 | 1·035 | 5·07 | 34·48 |
| | 1·0679 | 15·13 | 1·430 | 7·05 | 34·24 |
| | 1·4051 | 15·13 | 1·870 | 9·29 | 34·03 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 36·8 | | |
| | | | Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2 = 168$. | | |
| 25. | 0·2888 | 16·62 | 0·440 | 1·74 | 42·54 |
| | 0·7358 | 16·62 | 1·060 | 4·43 | 40·22 |
| | 1·0407 | 16·62 | 1·465 | 6·26 | 39·30 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 42·5 | | |

### 4. **Buttersäure.** Siedepunkt 164°.

| Versuchsserie Nr. | g Substanz | g Lösungsmittel | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Diphenylamin, $C_6H_5NHC_6H_5 = 169$. | | |
| 26. | 0·3604 | 16·02 | 0·518 | 2·25 | 38·91 |
| | 0·7164 | 16·02 | 0·980 | 4·45 | 37·03 |
| | 1·0200 | 16·02 | 1·355 | 6·49 | 35·96 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 39·5 | | |

Beim Vergleich der durch Siedeversuche erhaltenen Konstanten mit den aus den Verdampfungswärmen errechneten wird erfahrungsgemäss von Chemikern vielfach der Fehler gemacht, dass den letztern als sogenannten theoretischen Werten grössere Sicherheit beigemessen wird. In Wirklichkeit dürften die Verdampfungswärmen und somit auch die aus ihnen errechneten Konstanten oft die geringere Zuverlässigkeit besitzen.

Für den vorliegenden Fall wird es genügen, wenn die zuverlässigsten Verdampfungswärmen Konstanten liefern, welche mit den obigen genügend übereinstimmen. Wo dies nicht der Fall ist, wird man bis auf weiteres den ebullioskopisch bestimmten das grössere Vertrauen entgegenbringen und aus denselben eine Korrektur der Verdampfungswärmen ableiten dürfen.

Für Ameisensäure berechnen sich die Konstanten aus den bekannten Verdampfungswärmen wie folgt:

| | Verdampfungswärme | | Siedepunkt | $K = \frac{0{\cdot}02T^2}{w}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 120·7 | *Favre* und *Silbermann* | 100·6 | 23·13 |
| 2. | 103·70 | *Berthelot* und *Ogier* | 100·6 | 26·92 |
| 3. | 120·37 | *Brown* | 101·0 | 23·24 |
| 4. | 120·4 | *Marshall* (1897) | 100·6 | 23·18 |

Das Mittel aus den gut übereinstimmenden Konstanten 1, 3, 4 ergibt = 23·18°.

Durch Siedeversuche (Serie 1—3 und 17) ergibt sich die Konstante im Mittel = 24°.

Nach diesen Daten ist zweifellos die von Bruni und Berti durch Siedeversuche gefundene Konstante 34 zu hoch.

Für Essigsäure sind die folgenden Verdampfungswärmen verfügbar:

| | Verdampfungswärme | | Siedepunkt | $K = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{w}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 84·9 | *Berthelot* und *Ogier* | 118·0 | 36·01 |
| 2. | 97·05 | *Brown* | 117·4 | 31·41 |
| 3. | 101·91 | *Favre* und *Silbermann* | 117·4 | 30·01 |
| 4. | 89·79 | *Louguinine* | 119·2 | 34·26 |

Durch Siedeversuche (Serie 4—9 und 18—20) ergibt sich die Konstante im Mittel = 29·9.

Von den obigen Verdampfungswärmen dürften die unter 2 und 3 aufgeführten am meisten Vertrauen verdienen und zeigen genügende Übereinstimmung.

Die Verdampfungswärmen für Propionsäure und die daraus abgeleiteten Konstanten sind folgende:

| | Verdampfungswärme | | Siedepunkt | $K = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{w}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 128·93 | *Brown* | | 26·6 |
| 2. | 91·44 | *Louguinine* | 140·6[1]) | 37·5 |

Aus den Siedeversuchen (Serie 10—13 und 22—24) ergibt sich die Konstante = 35·1.

Daher findet nur die Verdampfungswärme Nr. 2 Bestätigung.

Für Buttersäure sind die Verdampfungswärmen, bzw. Konstanten die folgenden:

| | Verdampfungswärme | | Siedepunkt | $K = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{w}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 114·67 | *Favre* und *Silbermann* | | 33·31 |
| 2. | 114·00 | *Schall* | 164·0 | 33·5 |
| 3. | 113·96 | *Brown* | 163·0 | 33·51 |

[1]) In Landolt-Börnsteins Physik.-chem. Tabellen (3. Aufl.) S. 477 ist irrtümlich 156·5 angegeben. Beim Referieren der Arbeit Louguinines sind mehrfach, wie hier, die Siedepunkte mit den gefundenen Kalorien verwechselt (Ann. Chim. Phys. [7] 27, 129. 1902).

Trotz der guten Übereinstimmung der Verdampfungswärmen erscheinen dieselben einer Nachprüfung bedürftig; denn aus den Siedeversuchen 14—16 und 26 ergibt sich die Konstante 39·4.

Aus obigen folgen für die Konstanten als Mittelwerte:

| | Konstante aus Siedeversuchen | Konstante aus Verdampfungswärmen |
|---|---|---|
| Ameisensäure | 24·0 | 23·18 |
| Essigsäure | 29·9 | 30·71 |
| Propionsäure | 35·1 | 37·5 |
| Buttersäure | 39·4 | 33·44 |

Diese Zahlen bieten im allgemeinen eine Bestätigung dafür, dass auch bei den anomalen Dampfdichten der Fettsäuren eine Berechnung der Siedepunktskonstanten aus den Verdampfungswärmen zuverlässige Werte liefert.

Schliesslich mögen die wahrscheinlichsten Erhöhungen aus den Siedeversuchen mit denjenigen zusammengestellt werden, welche sich aus der Formel $\frac{0{\cdot}02\, T^2}{w}$ ableiten, wenn nach Trouton $\frac{wM}{T} = 20{\cdot}6$ gesetzt wird[1]). Dies gibt nach Schiff $K = \frac{0{\cdot}02 . TM}{20{\cdot}6} = 0{\cdot}000\,96\, TM$.

Die Abweichungen sind hier, wie auch bei andern hydroxylhaltigen Substanzen, recht erhebliche.

Wie die Tabelle weiterhin ersehen lässt, vergrössert sich mit dem Siedepunkt die molekulare Erhöhung, während die Dielektrizitätskonstante zurückgeht.

| | Molekulare Erhöhung | Berechnet nach *Trouton-Schiff* | Siedepunkt | Dielektrizitätskonstante[2]) |
|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure | 24·0 | 16·5 | 100·6 | 57·0 |
| Essigsäure | 29·9 | 22·5 | 118·0 | 6·46 |
| Propionsäure | 35·1 | 29·3 | 141·0 | 3·15 |
| Buttersäure | 39·4 | 36·7 | 164·0 | 2·85 |

## Untersuchung von Salzen.

Entsprechend der grossen Dielektrizitätskonstante besitzt die Ameisensäure ein abnorm hohes Dissociationsvermögen. Kryoskopisch hat dies bereits Zanninovich-Tessarin[3]) an Alkalichloriden und -bromiden gezeigt, während Raoult für Kaliumformiat normales Verhalten angibt.

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 474 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **23**, 267 (1897).
[3]) Diese Zeitschr. **19**, 255 (1896).

Das eigenartige Verhalten der Ameisensäure gegenüber Salzen geht aus folgenden ebullioskopischen und kryoskopischen Versuchen hervor.

### I. **Ameisensäure.** Siedepunkt = 100·6°.

#### A. Siedeversuche.

Molekulare Erhöhung (mit Benzil bestimmt) $K$ = 22·8.

| Versuchs-serie Nr. | g Lösungs-mittel | g Substanz | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungs-mittel | Gefundene molekulare Erhöhung $K_1$ | Dissociationsgrad $\frac{K_1}{K} - 1$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Natriumformiat, $(HCOONa)$ = 68·06 | | | | |
| 27. | 18·23 | 0·4203 | 1·420 | 2·30 | 41·92 | 0·84 | Mittel 87% |
| | 18·23 | 0·5819 | 1·998 | 3·19 | 42·60 | 0·87 | |
| | 18·23 | 0·7741 | 2·700 | 4·25 | 43·27 | 0·90 | |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 40·6 | | | | |
| | | | Kaliumformiat $(HCOOK)$ = 84·15. | | | | |
| 28. | 20·62 | 0·3704 | 0·935 | 1·80 | 43·81 | 0·92 | Mittel 95% |
| | 20·62 | 0·8206 | 2·108 | 3·98 | 44·58 | 0·95 | |
| | 20·62 | 1·0563 | 2·755 | 5·12 | 45·26 | 0·98 | |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 43·0 | | | | |

Raoult[1]) hat die molekulare Erniedrigung von Kaliumformiat in Ameisensäure = 27·7 gefunden. Seine Angabe beruht offenbar auf einem Irrtum.

| Versuchs-serie Nr. | g Lösungs-mittel | g Substanz | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungs-mittel | Gefundene molekulare Erhöhung $K_1$ | Dissociationsgrad $\frac{K_1}{K} - 1$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Kaliumsulfat, $(K_2SO_4)$ = 174·36. | | | | |
| 29. | 17·42 | 0·4378 | 0·991 | 2·51 | 68·7 | 1·01 | Mittel 89% |
| | 17·42 | 0·8638 | 1·842 | 4·96 | 64·8 | 0·84 | |
| | 17·42 | 1·0602 | 2·257 | 6·09 | 64·7 | 0·84 | |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 65·5 | | | | |

#### B. Gefrierversuche.

Molekulare Erniedrigung $K$ = 29.

| Versuchs-serie Nr. | g Lösungs-mittel | g Substanz | Beobachtete Er-niedrigung | g Substanz auf 100 g Lösungs-mittel | Gefundene molekulare Er-niedrigung | Dissociationsgrad $\frac{K_1}{K} - 1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Benzil, $(C_6H_5COCOC_6H_5)$ = 210. | | | |
| 30. | 22·12 | 0·2249 | 0·135 | 1·02 | 27·88 | |
| | 22·12 | 0·4039 | 0·235 | 1·82 | 27·02 | |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 29·0 | | | |

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **2**, 66 (1884).

| Versuchs-serie Nr. | g Lösungs-mittel | g Substanz | Beobachtete Er-niedrigung | g Substanz auf 100 g Lösungs-mittel | Gefundene molekulare Er-niedrigung | Dissociationsgrad $\frac{K_1}{K} - 1$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Natriumformiat, $(HCOONa) = 68.06$. | | | | |
| 31. | 21·39 | 0·1927 | 0·59 | 0·90 | 44·57 | 0·62 | Mittel 69% |
| | 21·39 | 0·4254 | 1·35 | 1·99 | 46·19 | 0·68 | |
| | 21·39 | 0·7497 | 2·52 | 3·50 | 48·93 | 0·78 | |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 43·5 | | | | |
| | | | Kaliumformiat, $(HCOOK) = 84.15$. | | | | |
| 32. | 15·94 | 0·0471 | 0·159 | 0·30 | 44·25 | 0·53 | Mittel 55% |
| | 15·94 | 0·2240 | 0·753 | 1·40 | 44·07 | 0·52 | |
| | 15·94 | 0·4328 | 1·523 | 2·71 | 46·14 | 0·59 | |
| | | | Bei grösster Verdünnung = 44·0 | | | | |

Alle Versuche zeigen übereinstimmend, dass die elektrolytische Spaltung sowohl bei ameisensauren Salzen, wie von Sulfaten eine sehr weitgehende ist.

---

In Essigsäure löst sich ihr Natriumsalz bereits ohne merkbare Dissociation.

## II. Essigsäure. Siedepunkt 118°.

### A. Siedeversuch.

Molekulare Erhöhung $K = 29.9$.

| Versuchs-serie Nr. | g Lösungsmittel | g Substanz | Beobachtete Erhöhung bzw. Erniedrigung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung, bzw. Erniedrigung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Natriumacetat, $(CH_3COONa) = 82$. | | |
| 33. | 19·29 | 0·1102 | 0·222 | 0·57 | 31·9 |
| | 19·29 | 0·2308 | 0·465 | 1·20 | 31·9 |
| | 19·29 | 0·3387 | 0·678 | 1·75 | 31·7 |
| | 19·29 | 0·4672 | 0·935 | 2·42 | 31·6 |
| | | | | Bei grösster Verdünnung = | 31·9 |
| | | | B. Gefrierversuch. Schmelzpunkt 16·3°. | | |
| | | | Molekulare Erniedrigung $K = 39.0$. | | |
| 34. | 19·92 | 0·0654 | 0·135 | 0·33 | 33·72 |
| | 19·92 | 0·1084 | 0·245 | 0·54 | 36·92 |
| | 19·92 | 0·2441 | 0·542 | 1·22 | 36·27 |
| | | | | Bei grösster Verdünnung = | 37·00 |

---

Auch bei Propionsäure, Buttersäure und Stearinsäure zeigen ihre Salze in Lösungen keine nennenswerte Dissociation.

### III. **Propionsäure.** Siedepunkt 141°.

Siedeversuch.

Molekulare Erhöhung 35·1.

| Versuchs-serie Nr. | g Lösungsmittel | g Substanz | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Propionsaures Natrium, $(C_2H_5COONa)$ = 96·09. | | | | |
| 35. | 18·43 | 0·2011 | 0·427 | 1·09 | 37·60 |
| | 18·43 | 0·3984 | 0·837 | 2·16 | 37·21 |
| | 18·43 | 0·6350 | 1·337 | 3·44 | 37·29 |
| | 18·43 | 0·7444 | 1·572 | 4·04 | 37·40 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 37·40 |

### IV. **Buttersäure.** Siedepunkt 164°.

Siedeversuch.

Molekulare Erhöhung $K$ = 39·4.

| Versuchs-serie Nr. | g Lösungsmittel | g Substanz | Beobachtete Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erhöhung |
|---|---|---|---|---|---|
| | *n*-Buttersaures Natrium, $(C_3H_7COONa)$ = 110·1. | | | | |
| 36. | 14·1 | 0·1368 | 0·361 | 0·97 | 41·1 |
| | 14·1 | 0·2301 | 0·627 | 1·63 | 42·0 |
| | 14·1 | 0·3380 | 0·937 | 2·40 | 42·9 |
| | 14·1 | 0·5258 | 1·422 | 3·73 | 42·1 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 39·9 |

### V. **Stearinsäure.**

Gefrierversuche.

| Versuchs-serie Nr. | g Lösungsmittel | g Substanz | Beobachtete Erniedrigung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Gefundene molekulare Erniedrigung |
|---|---|---|---|---|---|
| | Urethan, $(NH_2COOC_2H_5)$ = 89. | | | | |
| 37. | 14·64 | 0·1324 | 0·425 | 0·90 | 41·82 |
| | 14·64 | 0·4162 | 1·234 | 2·84 | 38·63 |
| | 14·64 | 0·6107 | 1·735 | 4·17 | 37·01 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 43·0 |
| | Stearinsaures Natrium, $(C_{17}H_{35}COONa)$ = 306. | | | | |
| 38. | 15·27 | 0·0591 | 0·058 | 0·39 | 45·90 |
| | 15·27 | 0·1387 | 0·134 | 0·91 | 45·19 |
| | 15·27 | 0·3089 | 0·256 | 2·02 | 38·76 |
| | | | Bei grösster Verdünnung = | | 46·5 |

Dass stearinsaures Natrium in Stearinsäure ein normales Verhalten zeigt, ist bemerkenswert, da nach Versuchen von Krafft Seifen in wässeriger Lösung bei nicht zu geringer Konzentration viel zu hohe Molekulargewichte ergeben und sich schliesslich wie Kolloide verhalten.

**Versuche mit W. Gabel.**

## Acetate in Essigsäure.

Wennschon bei den obigen Versuchsserien Nr. 8, 33 und 34 Natriumacetat bei der Siede-, bzw. Gefriermethode sich das normale Molekulargewicht ergeben hatte, hielt ich damit die Angelegenheit nicht für erledigt, denn früher waren in siedendem Eisessig Resultate erhalten worden, die eine nicht unerhebliche Dissociation anzudeuten schienen.

Ich habe deshalb auch noch mit Herrn Gabel dieses und andere Acetate erneuten Bestimmungen unterzogen.

Um ganz wasserfreie Essigsäure zu erhalten, wurde erstarrter Eisessig bei Zimmertemperatur so aufgestellt, dass der geschmolzene Teil beständig abfliessen konnte. Der verbleibende Rückstand wurde fraktioniert destilliert, der innerhalb $^1/_{10}{}^0$ übergehende Teil schmolz bei 16·1°.

Die folgenden Bestimmungen der molekularen Siedepunktserhöhungen mit Benzil, Diphenylamin und Benzoin ergaben im Mittel: $K = 29{\cdot}9$.

Da der erste Wert einer Serie erfahrungsgemäss weniger zuverlässig ist, wurde der Siedepunkt der Lösung nach Zusatz einer unten nicht angegebenen Substanzmenge (0·1—0·24 g) als Nullpunkt für die folgenden Berechnungen betrachtet.

Weil die Molekulargewichte sich hier mit der Konzentration nur wenig änderten, konnte auch für die Gehaltsberechnung diese Substanzmenge ausser Betracht bleiben.

| g Lösungsmittel | g Substanz | Siedepunkts-erhöhung | Molekulare Siedepunkts-konstante |
|---|---|---|---|
| Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$. $M = 210$. F. P. = 94°. | | | |
| 16·41 | 0·1710 | 0·152 | 30·6 |
| 16·41 | 0·3386 | 0·300 | 30·5 |
| 16·41 | 0·5154 | 0·452 | 30·2 |
| 17·93 | 0·1505 | 0·117 | 29·3 |
| 17·93 | 0·3253 | 0·252 | 29·2 |
| 17·93 | 0·4992 | 0·387 | 29·2 |
| 17·93 | 0·7049 | 0·542 | 29·0 |
| | | | Mittel: 29·7 |
| Diphenylamin, $C_6H_5.NH.C_6H_5$. $M = 169$. Siedep. = 310. F. P. = 54°. | | | |
| 13·42 | 0·2455 | 0.315 | 29·1 |
| 13·42 | 0·4919 | 0·640 | 29·5 |
| 13·42 | 0·7918 | 0·990 | 28·4 |
| 15·08 | 0·1682 | 0·207 | 31·4 |
| 15·08 | 0·3724 | 0·425 | 29·1 |
| 15·08 | 0·6134 | 0·685 | 28·5 |
| | | | Mittel: 29·3 |

| g Lösungsmittel | g Substanz | Siedepunkts-erhöhung | Molekulare Siedepunkts-konstante |
|---|---|---|---|
| Benzoin, $C_6H_5.CO.CH.OH.C_6H_5$. | | $M = 212$. | F. P. = 134°. |
| 15·50 | 0·2096 | 0·202 | 31·7 |
| 15·50 | 0·4284 | 0·400 | 30·7 |
| 15·50 | 0·6790 | 0·635 | 30·7 |
| 16·89 | 0·1964 | 0·166 | 30·3 |
| 16·89 | 0·4052 | 0·340 | 30·1 |
| 16·89 | 0·6378 | 0·532 | 29·9 |
| | | | Mittel: 30·6 |

Für anorganische Substanzen erwies sich die Essigsäure als kein sehr geeignetes Lösungsmittel. Von Halogenverbindungen lösten sich z. B. Ferrochlorid, Kobaltchlorür, sowie die Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien, indessen wurde beim Erhitzen ein Teil der Halogenwasserstoffsäure ausgetrieben. Dagegen lösten sich unverändert eine Reihe von Acetaten. Die Leichtigkeit, mit der aus diesen beim Herstellen und Aufbewahren Essigsäure austritt, verlangte für die Herstellung der Substanzen bestimmte Vorsichtsmassregeln. Die von Merck bezogenen reinen Präparate wurden wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Um die abgeschiedenen Kristalle von anhängender, sowie locker gebundener Essigsäure zu befreien, folgte ein Abdestillieren der Säure im Paraffinbad von 180°. Über den Rückstand wurde noch fünf- bis sechsmal neue wasserfreie Säure destilliert; auf diese Weise resultierten völlig neutrale Salze.

| g Lösungsmittel | g Substanz | Siedepunkts-erhöhung | Molekular-gewicht |
|---|---|---|---|
| | Natriumacetat. | | |
| 16·62 | 0·1640 | 0·383 | 77 |
| 16·62 | 0·3424 | 0·805 | 76 |
| 16·62 | 0·5804 | 1·373 | 76 |
| 18·89 | 0·1918 | 0·405 | 75 |
| 18·89 | 0·3834 | 0·820 | 75 |
| 18·89 | 0·6186 | 1·295 | 75 |
| | Mittel der gefundenen Molekulargewichte: | | 76 |
| | Für $CH_3COONa$ berechnet: | | 82·0 |
| | Kaliumacetat. | | |
| 18·70 | 0·1830 | 0·313 | 93 |
| 18·70 | 0·3822 | 0·660 | 93 |
| 18·70 | 0·6012 | 1·042 | 92 |
| 19·41 | 0·2696 | 0·440 | 94 |
| 19·41 | 0·5354 | 0·879 | 94 |
| 19·41 | 0·7982 | 1·324 | 93 |
| | Mittel der gefundenen Molekulargewichte: | | 93 |
| | Für $CH_3COOK$ berechnet: | | 98·15 |

| g Lösungsmittel | g Substanz | Siedepunkts-erhöhung | Molekular-gewicht |
|---|---|---|---|
| | **Lithiumacetat.** | | |
| 18·56 | 0·1780 | 0·437 | 66 |
| 18·56 | 0·3606 | 0·851 | 68 |
| 18·56 | 0·5516 | 1·259 | 70 |
| 20·86 | 0·1676 | 0·376 | 64 |
| 20·86 | 0·3348 | 0·731 | 66 |
| 20·86 | 0·5062 | 1·074 | 68 |
| | Mittel der gefundenen Molekulargewichte: | | 67 |
| | Für $CH_3COOLi$ berechnet: | | 66·03 |
| | **Bleiacetat.** | | |
| 17·56 | 0·3822 | 0·201 | 324 |
| 17·56 | 0·8566 | 0·444 | 328 |
| 17·76 | 0·3626 | 0·196 | 311 |
| 17·76 | 0·7529 | 0·395 | 321 |
| | Mittel der gefundenen Molekulargewichte: | | 321 |
| | Für $(CH_3COO)_2Pb$ berechnet: | | 324·9 |
| | **Wismutacetat.** | | |
| 18·57 | 0·3440 | 0·150 | 369 |
| 18·57 | 0·7074 | 0·307 | 371 |
| 18·57 | 1·1446 | 0·482 | 382 |
| 19·57 | 0·2958 | 0·115 | 393 |
| 19·57 | 0·6482 | 0·254 | 389 |
| 19·57 | 1·0304 | 0·407 | 386 |
| | Mittel der gefundenen Molekulargewichte: | | 382 |
| | Für $(CH_3COO)_3Bi$ berechnet: | | 385·5 |
| | **Baryumacetat.** | | |
| 17·76 | 0·2664 | 0·177 | 253 |
| 17·76 | 0·5675 | 0·379 | 252 |
| 17·76 | 0·8593 | 0·570 | 254 |
| 17·06 | 0·2088 | 0·145 | 252 |
| 17·06 | 0·5146 | 0·358 | 252 |
| 18·38 | 0·3590 | 0·230 | 254 |
| 18·38 | 0·8492 | 0·534 | 259 |
| | Mittel der gefundenen Molekulargewichte: | | 254 |
| | Für $(CH_3COO)_2Ba$ berechnet; | | 255·4 |
| | **Strontiumacetat, $(CH_3COO)_2Sr = 205·6$.** | | |
| 17·58 | 0·1928 | 0·139 | 236 |
| 17·58 | 0·4508 | 0·298 | 257 |
| 17·58 | 0·6995 | 0·437 | 272 |
| 17·38 | 0·1638 | 0·121 | 233 |
| 17·38 | 0·3384 | 0·242 | 241 |
| 17·38 | 0·5156 | 0·357 | 249 |

| g Lösungsmittel | g Substanz | Siedepunkts-erhöhung | Molekular-gewicht |
|---|---|---|---|
| 17·91 | 0·1824 | 0·142 | 214 |
| 17·91 | 0·3716 | 0·284 | 218 |
| 17·91 | 0·6032 | 0·416 | 242 |
| Calciumacetat, $(CH_3COO)_2Ca$ = 158. | | | |
| 20·84 | 0·1748 | 0·117 | 214 |
| 20·84 | 0·3800 | 0·241 | 226 |
| 19·08 | 0·1355 | 0·107 | 198 |
| 19·08 | 0·2756 | 0·209 | 207 |
| 18·60 | 0·1182 | 0·083 | 229 |
| 18·60 | 0·2458 | 0·181 | 218 |
| 17·74 | 0·1238 | 0·094 | 222 |
| 17·74 | 0·2813 | 0·207 | 229 |

Nach diesen Versuchen könnte bei Natriumacetat eine geringe Dissociation vorliegen. Im Gegensatz dazu neigen Calciumacetat und besonders Strontiumacetat zur Association, bei den übrigen Substanzen zeigt sich eine Übereinstimmung mit den normalen Molekulargrössen.

## Zusammenfassung.

Die wesentlichsten Ergebnisse sind folgende:

Auch bei Lösungsmitteln mit anomaler Dampfdichte, welche konstant sieden, lässt sich nach der van 't Hoff-Beckmann-Arrheniusschen Formel: $K = \frac{0{\cdot}02.T^2}{w}$ die Siedekonstante berechnen.

Aliphatische Säuren lieferten die folgenden Werte:

| | Konstante aus Siedeversuchen | Konstante aus Verdampfungswärme |
|---|---|---|
| Ameisensäure | 24·0 | 23·2 |
| Essigsäure | 29·9 | 30·7 |
| Propionsäure | 35·1 | 37·5 |
| Buttersäure | 39·4 | 33·4 |

Bei der Auflösung von Natrium- und Kaliumformiat, sowie von Kaliumsulfat in Ameisensäure findet sehr weitgehende elektrolytische Dissociation, bzw. chemische Umsetzung statt. In Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Stearinsäure zeigen deren Salze im allgemeinen normales Molekulargewicht. Bemerkenswert erscheint, dass im Gegensatz zu Natriumacetat bei Strontium- und Calciumacetat in Essigsäure eine Neigung zur Association hervortritt.

Leipzig, den 12. Juli 1906.

# Über die Reaktionen zwischen Säuren und Methylorange.

Von

**V. H. Veley**[1].

(Mit 5 Figuren im Text.)

## Einleitung.

Im Laufe einer Untersuchung über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Aldehyd—Ammoniak und Oxalsäure hatte es sich herausgestellt, dass Lackmuslösung wegen der Länge der Zeit, welche in der Nähe des Gleichgewichtspunktes für den Übergang von saurer zu alkalischer Reaktion nötig war, sich nicht als Indikator eignete. Es wurde daher für zweckmässig erachtet, mit Methylorangelösung auf eine bestimmte Farbe zu titrieren. Um die erforderliche Bezugslösung zu erhalten, wurde eine verdünnte Oxalsäurelösung 0·1 ccm-weise zu einer verdünnten Methylorangelösung hinzugefügt. Es zeigte sich, dass, wenn die Menge der Säure im arithmetischen Verhältnis wuchs, die mit einem Kolorimeter gemessene Farbintensität im geometrischen Verhältnis zunahm, bis eine Grenze erreicht wurde, wonach weiterer Zusatz der Oxalsäure keine Farbänderung mehr hervorbrachte.

Eine andere Säure derselben Reihe, nämlich Bernsteinsäure, wurde in der gleichen Weise untersucht, aber hier zeigte es sich, dass bei Erhöhung der Säuremenge im arithmetischen Verhältnis auch die Tiefe der Farbe im arithmetischen Verhältnis stieg.

Dieser Unterschied im Verhalten zweier verwandter Säuren führte zu der vorliegenden Untersuchung, in welcher dargelegt werden soll, dass die Affinität oder Avidität von Säuren, wie sie durch Methylorange gemessen wird, mit dem wohlbekannten und durch die Gleichung:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k \qquad \alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

ausgedrückten, Ostwaldschen elektrolytischen Verdünnungsgesetz im Einklang steht, und überdies, dass die Werte der Koeffizienten, die sich

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

nach den zwei völlig verschiedenen Methoden ergeben, in vielen Fällen dieselbe Reihenfolge aufweisen.

## Historisches.

### Methylorange als Indikator und die Theorie seiner Anwendung.

Bekanntlich wurde das Methylorange ursprünglich von Lunge[1]) als Indikator empfohlen, und dieser Forscher war es auch, der zeigte, dass das Methylorange zur Titration von gewissen anorganischen und den meisten organischen Säuren unbrauchbar ist.

Die Theorie seiner Anwendung wurde zuerst von Ostwald[2]) gegeben: „Methylorange ist eine mittelstarke Säure, deren Ionen:

$$[N(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4SO_3' \text{ und } H^\cdot]$$

gelb gefärbt sind, während die nichtdissociierte Molekel rot ist. Die rein wässerige Lösung der Säure ist schon für sich merklich dissociiert und zeigt daher eine Mischfarbe. Durch Zusatz einer starken Säure geht infolge der Massenwirkung des Wasserstoffions die Dissociation zurück, und die Farbe der unzersetzten Molekel wird vorherrschend.“ Diese originelle Theorie ist später der Gegenstand lebhafter Erörterung geworden. Im Laufe seiner Arbeit über die volumetrische Bestimmung von Carbonaten unter Benutzung von Methylorange bestritt Küster die Ansicht, dass Methylorange eine mittelstarke Säure sei, doch scheint seine Auffassung keine weitern Anhänger gefunden zu haben. Die Säure wird jetzt zu den amphoteren Elektrolyten gezählt, und obgleich sie sich von einigen dieser Verbindungen unterscheidet, nahm Küster die Existenz eines Zwitterions $^\cdot HN(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4SO_3'$ an und schrieb: „Die Farbe soll schwach rot sein und erst hervortreten, wenn durch überschüssige Wasserstoffionen alles Ion $N(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4SO_3'$ in das Zwitterion übergeführt ist, also:

$$^\cdot NH(CH_3)_2\text{-}C_6H_4\text{-}N_2\text{-}C_6H_4SO_3' \rightleftarrows H^\cdot + $$
$$+ N(CH_3)_2\text{-}C_6H_4\text{-}N_2\text{-}C_6H_4SO_3'.\text{“}$$

Er schlägt deshalb vor, nicht das entschiedene Rot als Endpunkt zu betrachten, sondern die Mischfarbe.

Betreffs dieses Zwitterions bemerkt Nernst[3]): „Es wäre offenbar von grosser Wichtigkeit, ein Mittel zum Nachweis der Zwitterionen zu besitzen.“

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 1944 (1878); Zeitschr. f. chem. Industrie 348 (1881).

[2]) Analytische Chemie S. 105.

[3]) Theoretische Chemie (4. Aufl.) S. 190 und 378.

Wagner[1]) schrieb in einer Besprechung gewisser Indikatoren: „In der sauren Lösung findet es sich als rotes Kation $^{\cdot}NH(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4SO_3H$, also in Gestalt eines Ions vom Ammoniumtypus, in der alkalischen Lösung als gelbes Anion $N(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4SO_3'$, also in Gestalt eines Ions vom Ammoniaktypus[2]). Zwischen den beiden Farben macht sich eine Zwischenfarbe geltend, wenn schwache Säuren oder Basen zugegen sind.“ Schliesslich modifiziert Winkelblech[3]) in seiner Arbeit: Über amphotere Elektrolyte, die Küstersche Ansicht: „Hierzu tritt noch eine andere Reaktion, nämlich die Bildung eines gleichzeitig positiv und negativ geladenen Individuums, welches Küster einige Jahre später auch beim Methylorange vermutet und Zwitterion genannt hat, und welches identisch ist mit den sogenannten innern Salzen und Anhydriden, z. B.:

$$HO.H_3N.CH_2.COOH \rightleftarrows {}^{\cdot}NH_3.CH_2.COO' + H^{\cdot} + OH',$$

woraus folgt:

$$\frac{\text{Hydrat}}{\text{Anhydrid}} = k_h.k_w \text{ [4])}.$$

Es liegt also wohl kein Grund vor, bei der Methylorangesäure die besondere Annahme Küsters zu machen, vielmehr sprechen verschiedene Tatsachen gegen deren Richtigkeit.“

Aus der obigen Diskussion wäre zu schliessen, dass die spätern Autoren bezüglich der Existenz dreier verschiedener Farben von Methylorange übereinstimmen, nämlich: 1. einer roten Farbe, wenn starke Mineralsäuren zugesetzt werden, 2. einer Zwischenfarbe, wenn schwache Säuren zugefügt werden, und 3. einer gelben Farbe. Der Unterschied der Interpretation liegt darin, dass Küster ein Zwitterion annimmt, die andern Autoren dagegen eine Art von tautomerem Elektrolyten, einerlei, ob Hydrat oder Anhydrid.

Nach meinen bisherigen Versuchen scheint es, als ob der roten Farbe in kolorimetrischer Hinsicht von der Zwischenfarbe nie ganz das Gleichgewicht gehalten werden könnte, während der letztern eine genügend hohe Säule der gelben Farbe gleichwertig ist. Daher ist die Wirkung der starken Mineralsäuren eine mit einer tiefergreifenden Veränderung verbundene chemische Reaktion, als die die Zwischenfarbe hervorrufende Wirkung der schwachen Säuren. Dieser Punkt soll im folgenden weiter erörtert werden.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 138 (1901).

[2]) Vergl. Bredig, Z. f. Elektroch. **6**, 35 (1899).

[3]) Winkelblech, Diese Zeitschr. **36**, 546 (1901).

[4]) Siehe Walker, Proc. Royal Soc. **73**, 155 (1904).

Das Absorptionsspektrum von Methylorange wird folgendermassen von Formánek[1]) beschrieben: „In Wasser einseitige Absorption im Grünen und Blauen, in Salpetersäure roter verwaschener Doppelstreif $\lambda$ (in $\mu\mu$) $= 541$ zwischen $D$ und $E$ und $\lambda' = 504$, zwischen $b$ und $F$."

Es erscheint wünschenswert, dass eine vollständige Untersuchung der Absorptionsspektren von sauren oder roten, die Zwischenfarbe aufweisenden und alkalischen Lösungen von Methylorange unternommen würde.

**Beziehung zwischen elektrolytischer Dissociation und Lichtabsorption.**

Die ausgedehntesten Untersuchungen über Affinitätskonstanten von Säuren und Basen mit Hilfe einer Lichtabsorptionsmethode rühren von Lellmann[2]) und seinen Mitarbeitern her. Sie benutzten ein Hüfnersches Spektrophotometer, als Lichtquelle ein Auer von Welsbachsches Glühlicht und als Indikatoren für die Basen Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb) und für die Säuren das saure Kaliumsalz der Sulfonsäure des $m$-Oxyanthrachinons $C_6H_4 <{}^{CO}_{CO}> C_6H_2 <{}^{SO_2OK}_{OH}$ („Xanthol"). Die Affinitätskonstanten der Basen sind hier für uns von keinem Belang, aber über diejenigen der Säuren sind einige Bemerkungen erforderlich. Lellmann schrieb: „Zunächst haben wir unsere Versuche auf mehrere Glieder der Fettsäurereihe ausgedehnt, wesentlich in der Absicht, um zu erforschen, ob die von Ostwald aus seinen elektrischen Messungen gefolgerte Regellosigkeit der Affinitätskonstanten dieser Reihe durch unsere Methode bestätigt würde. Unsere Reihenfolge der Säuren entspricht zweifellos mehr der von vornherein wahrscheinlichen, da wir von der Ameisensäure bis zur Caprylsäure eine stete, durch keine Ausnahme unterbrochene Abnahme der Affinitätsgrössen finden. — Namentlich die auch Ostwald auffällige Erscheinung, dass Buttersäure stärker als Propionsäure sein soll, finden wir nicht bestätigt."

Es wird im folgenden gezeigt werden, dass meine, mit Hilfe einer kolorimetrischen Methode gewonnenen Zahlen für die Fettsäurereihe, wie auch in vielen andern Fällen, sich der gleichen Reihenfolge einordnen wie die Ostwaldschen, und von den Lellmannschen völlig abweichen. Überdies ist es mir, ebenso wie andern Physikochemikern

---

[1]) Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe S. 42 und 168, Tafel LIV.

[2]) Lieb. Ann. **260,** 269 (1890); **263,** 286 (1898); **270,** 204 und 208 (1892); **274,** 122. 141. 156 (1893).

unmöglich, den allgemeinen Schlussfolgerungen von Lellmann beizustimmen, wenn er schreibt: „Wir kommen hier auf Grund von zwei unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchsreihen zu dem Resultate, dass die chemische Wirkungsintensität dem Dissociationsgrade nicht proportional ist.“ Die Untersuchungen von Lellmann und seine Schlussfolgerungen sind von Arrhenius[1]) einer strengen Kritik unterzogen worden, und sie haben keine allgemeine Anerkennung erfahren.

Es ist wohl nur nötig, auf Untersuchungen hinzuweisen, in welchen Violursäure als Indikator gebraucht wurde, nämlich auf diejenigen von Magnanini[2]), welche von Wagner[3]) angegriffen worden sind, wie auch auf die Arbeit von Donnan[4]). Eine Untersuchung einiger organischer Säuren durch den letztgenannten Autor führte ihn zu der allgemeinen Schlussfolgerung, dass sich „die Lichtabsorption in der Lösung eines Elektrolyten in unmittelbarer Verbindung mit dem Grade der elektrolytischen Dissociation in der Lösung befindet.“

Die Untersuchungen von Ewan[5]) haben so wenig Zusammenhang mit der vorliegenden Abhandlung, dass auf ihre Einzelheiten nicht näher eingegangen zu werden braucht.

## Arbeitsmethode.

Die Methode war so einfach, dass man fast glauben könnte, es liessen sich damit keine genauen Resultate erzielen. Dieselbe Lösung von Methylorange wurde in die beiden Rohre eines Kolorimeters gefüllt und die eine Flüssigkeitssäule auf einem bestimmten Niveau gehalten (abgesehen von den Unterschieden, die durch die 0·1 ccm-weise zugesetzten Säuren verursacht wurden, siehe später), während die zweite Säule so lange verändert wurde, bis sie eine Farbe von gleicher Intensität, wie die erste zeigte.

Das Kolorimeter bestand im wesentlichen aus zwei Planspiegeln, von denen der untere gegen die Horizontalebene um 30—45° geneigt war, während der obere mit dem untern einen Winkel von 180° einschloss. Zwischen diesen beiden Spiegeln befanden sich zwei 320 mm lange Glasrohre in einem hölzernen, geschwärzten Holzkasten, der an

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 671 (1892).

[2]) Rend. della R. Accademia dei Lincei (5) **2**, 369; Übersetzung: Diese Zeitschrift **12**, 56 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **12**, 314 (1893).

[4]) Diese Zeitschr. **19**, 495 (1896).

[5]) Proc. Roy. Soc. **57**, 117 (1895).

beiden Enden offen war und auch auf der dem Beobachter zugekehrten Seite geöffnet werden konnte. Das Rohr der veränderlichen Säule war mit einem T-Stück versehen, welches durch einen Schlauch mit einem an einem Ostwald-Lutherschen Stativ für Niveaustellung verschiebbaren Reservoir verbunden war.

Wie ich anderwärts[1]) gezeigt habe, hat diese einfache Art von Kolorimeter im Vergleich zu der Donnanschen Form zwei Nachteile: 1. dass die beiden farbigen Flächen auf dem obern Spiegel erscheinen, und 2. dass kein Absorptionsgefäss eingeführt werden kann. Anderseits ist die einfache Form, obgleich sie keine so genauen Resultate erzielen lässt, geeigneter zur Anstellung einer Anzahl von Beobachtungen in rascher Aufeinanderfolge, denn nach meinen Erfahrungen und denjenigen anderer verursacht die Ermüdung des Auges bald eine Verminderung der Genauigkeit bei der Donnanschen Form.

Zwischen den Rohren meines Kolorimeters befand sich ein hölzerner Vorsprung, auf welchen eine Millimeterskala aus Papier aufgeklebt war. Als Lichtquelle diente das Sonnenlicht; alle Fenster, bis auf eins, wurden verdunkelt.

### Fehlerquellen.

1. Änderung der Säule von annähernd konstanter Höhe.

Die Höhe der Säule von 20 ccm der Methylorangelösung betrug 61 mm. Jeder Zusatz von 0·1 ccm der zu untersuchenden Säure verursachte eine Änderung des Niveaus um 0·4 mm. Da in den meisten Fällen keine Farbänderung mehr hervorgebracht wurde, nachdem acht Zusätze von 0·1 ccm erfolgt waren, würde die gesamte Veränderung $8 . 0{\cdot}4 = 3{\cdot}2$ mm betragen, ein Wert, der dem Beobachtungsfehler der variablen Säule ungefähr gleichkommt. Eine Korrektur wurde angebracht, wenn im Laufe einer Versuchsreihe mehr als sechsmal die Menge von 0·1 ccm hinzugefügt wurde.

2. Pipetten.

Zu den ersten Versuchen wurde eine in $^1/_{100}$ ccm geteilte 1 ccm Pipette gebraucht, zu den spätern die gleiche Pipette, aber in $^1/_{200}$ ccm geteilt. Es wurde für jeden Teilstrich, durch Wägung des ausgeflossenen Wassers, festgestellt, dass der maximale Fehler ungefähr 6% betrug.

3. Ablesefehler am Kolorimeter.

Zahlreiche Ablesungen der Höhe der veränderlichen Säule differierten für eine bestimmte Beobachtung selten um mehr als 1—3 mm,

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Indust. **25** (1906).

je nach der geringern oder grössern Höhe. Das bedeutet einen Fehler von ungefähr 2 %.

Wenn daher alle Fehler von 2 und 3 in der gleichen Richtung liegen, so beträgt der gesamte Fehler 8 %, doch waren alle erhaltenen Werte wohl unterhalb dieser Grenze.

Während der ersten Versuche zeigte sich die Notwendigkeit, die Kolorimeterröhren mit Methylorangelösung und nicht mit Wasser auszuspülen, wenn auf Zusatz der ersten Säuremenge eine sofortige Reaktion eintreten sollte, auch mussten nach jeder Versuchsreihe die Rohre und das Reservoir mit der gleichen Lösung gefüllt werden. Es ist möglich, dass das Wasser, welches nach der angesäuerten Methylorangelösung eingeführt wurde, eine alkalische Oberfläche des Glases blossgelegt hatte, und dass das Alkali mit der zugefügten Säure reagierte, weshalb das Methylorange zunächst unverändert blieb. Da indessen diese Schwierigkeit überwunden wurde, so wurde von einer Untersuchung der Ursache abgesehen.

In dieser Abhandlung sollen die Höhen der veränderlichen Flüssigkeitssäule in Zentimetern ausgedrückt und mit $y$ bezeichnet werden, während die Anzahl der zugesetzten Säureportionen zu je 0·1 ccm mit $x$ bezeichnet werden soll, also wie die Ordinaten, resp. Abszissen eines Koordinatensystems.

## Darstellung der Lösungen.

1. Säuren. Diese wurden durch Abwägen angemessener Mengen der verschiedenen Säuren hergestellt, wenn angängig, in $^1/_{10}$-normaler Lösung. Diese Lösungen wurden mit einer gegen $^1/_{10}$-normale Schwefelsäure eingestellten $^1/_{10}$-norm. Sodalösung titriert. Als Indikator diente wenn möglich Phenolphtaleïn. Bei den aromatischen Säuren wurde wegen der geringen Löslichkeit in Wasser oder aus andern Gründen auf die Titration verzichtet. Die $^1/_{10}$-norm. Säurelösungen wurden dann gewöhnlich auf $^1/_{200}$-Normalität verdünnt ($V = 200$, bezogen auf ein Grammolekulargewicht) aber für einige schwache Säuren auf $V = 100$ und für starke Säuren auf $V = 400$. Da dann 0·1 ccm einer $^1/_{200}$-molaren Lösung zu 20 ccm der Methylorangelösung hinzugefügt wurden, so war die Molarverdünnung nach Zugabe der ersten Menge $V = 40000 = 4 \times 10^4$, nach Zugabe der zweiten Menge $V = \frac{4 \times 10^4}{2}$ usw. bis $\frac{4 \times 10^4}{n}$. Die meisten der Säurepräparate waren von Kahlbaum oder Merck bezogen worden, einige davon wurden besonders

umkristallisiert. Überdies wurden mir Präparate von vielen Freunden zur Verfügung gestellt, denen ich hierfür meinen Dank ausspreche.

2. Methylorange. Die sich als am zweckmässigsten erweisende Lösung wurde hergestellt, indem 0·75 ccm einer 0·1 %igen Lösung zu 100 ccm Wasser zugesetzt wurden. Da das Molekulargewicht von Methylorange 305 beträgt, so ist die Verdünnung einer solchen Lösung ungefähr $V = 4 \times 10^4$. Es ist selbstverständlich ganz zufällig, dass die Molekularkonzentration der Methylorangelösung und der Säure nach dem ersten Zusatz gleich gross sind.

In der folgenden Tabelle sind die für Bernsteinsäure erhaltenen Resultate als Beispiel angeführt, in Kolonne I die Werte von $x$ (siehe oben) in dem Bruch $V = \frac{4 \times 10^4}{x}$, welcher gewöhnlich nicht voll ausgeschrieben werden soll, da, wenn nicht anders angegeben, der Zähler $= 4 \times 10^4$ zu setzen ist. Kolonne II enthält die gefundenen Werte von $y$ in cm, und Kolonne III die für $y$ aus der Gleichung einer geraden Linie $y = kx$ ($k = 1·05$) berechneten Werte. In den spätern Tabellen wird auch Kolonne III in allen denjenigen Fällen weggelassen werden, in welcher die Gleichung von der obigen einfachen Form ist.

| I ($x$) | II ($y$ gef.) | III ($y$ ber.) |
|---|---|---|
| 1 | 1·0 | 1·05 |
| 2 | 2·0 | 2·10 |
| 3 | 3·1 | 3·16 |
| 4 | 4·2 | 4·20 |
| 5 | 5·3 | 5·35 |
| 6 | 6·4 | 6·4 |
| 7 | 7·4 | 7·45 |
| 8 | 8·3 | 8·5 |
| 9 | 9·5 | 9·55 |
| 10 | 10·5 | 10·6 |
| 11 | 11·6 | 11·65 |
| 12 | 12·5 | 12·7 |

Die maximale Abweichung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten beträgt 5%, welches auch der Fehler der Beobachtungen und des übrigen Arbeitens ist.

## Ergebnisse.

### Aliphatische Reihe.

#### Ameisensäure.

| Reihe I ($V = 4.10^4$) | | Reihe II ($V = 8.10^4$) | |
|---|---|---|---|
| $y$ (gef.) | $y$ (ber.) | $y$ (gef.) | $y$ (ber.) |
| 1·6 | 2 | 0·9 | 0·93 |
| 3·9 | 4 | 1·8 | 1·7 |

| y (gef.) | y (ber.) | y (gef.) | y (ber.) |
|---|---|---|---|
| 8·3 | 8 | 3·5 | 3·3 |
| 16 | 16 | 6·3 | 6·2 |
| | | 11·4 | 11·8 |

Die Differentialgleichung für die oben angeführten Resultate ist:

$$\frac{dy}{dx} = ay \quad \text{oder:} \quad y = ke^{ax}$$

welche sich in der folgenden Weise lösen lässt:

$$\log y = \log k + x \log a_1.$$

Aus den Resultaten der Reihe I sind die $y$-Werte für $k = 2$ und $a_1 = 2$ berechnet, in Reihe II $k = 0{\cdot}93$, $a_1 = 1{\cdot}89$. Die Kurve ist in beiden Fällen eine Logarithmik, welche asymptotisch der $x$-Achse zustrebt, und welche an ihrem obern Ende parallel der $y$-Achse verläuft (Fig. 1).

Die Ergebnisse der andern Säuren derselben Reihe finden sich in der folgenden Tabelle. Alle passen sich der linearen Gleichung an, was gleichfalls in Fig. 1 für drei Fälle dargestellt ist.

| Essigsäure | Propionsäure | *n*-Buttersäure | Isovaleriansäure | Capronsäure |
|---|---|---|---|---|
| 1·3 | 0·6 | 1·0 | 0·9 | 1·2 |
| 3·0 | 1·2 | 1·8 | 1·8 | 2·4 |
| 4·5 | 1·8 | 2·7 | 2·7 | 3·6 |
| 6·0 | 2·4 | 3·6 | 3·9 | 4·8 |
| 7·3 | 3·0 | 4·8 | 4·6 | 6·0 |
| 8·6 | 3·6 | 5·9 | 5·6 | 7·2 |
| 10·0 | 4·2 | 7·0 | 6·6 | 8·3 |
| 11·6 | 4·9 | 8·3 | 7·5 | 9·6 |
| 13·3 | 5·4 | 9·3 | 8·4 | 10·8 |
| 14·6 | 6·0 | — | — | 12·0 |
| — | 6·6 | — | — | 13·3 |
| — | 7·4 | — | — | 14·4 |

Aus den angegebenen Tabellen folgt:

1. Der Verlauf der Kurve für Ameisensäure ist logarithmisch, aber für die andern Säuren linear.

Aus den Ostwaldschen Messungen[1]) folgt, dass sich Ameisensäure nicht dem Verdünnungsgesetz $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k$ anpasst, während die übrigen Säuren dies wohl tun.

Es wird sich im Verlaufe dieser Arbeit ganz allgemein zeigen, dass wenn eine Säure dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz entpricht, die Gleichung, die sich aus den kolorimetrischen Versuchen ableitet, eine lineare ist. Wenn dagegen eine Säure sich nicht dem Verdünnungs-

[1]) Diese Zeitschr. 3, 170 ff. (1889).

gesetz anpasst, sondern einem komplizierteren Gesetz gehorcht, wie dem Rudolphi-van't Hoffschen[1]) oder einer allgemeinern Funktion:

$$\frac{\alpha^n}{(1-\alpha)^m . k} = v,$$

so hat die aus diesen Versuchen abgeleitete Gleichung im allgemeinen die Form: $y = ke^{ax}$

oder eine noch kompliziertere Gestalt.

2. Wenn wir die Säuren dieser Reihe betrachten (abgesehen von der Ameisensäure), so zeigt sich, dass die Werte der Konstanten $k$, die sich aus meinen Versuchen ergeben, dieselbe Reihenfolge aufweisen, wie die Ostwaldschen Verdünnungskonstanten $k$. Dies zeigt sich in der folgenden Tabelle:

| Säure | *Veley* $k$ | (Reihenfolge) | *Ostwald*[2]) $K.10^3$ oder $k.10^5$ | (Reihenfolge) |
|---|---|---|---|---|
| Essigsäure | 1·5 | (1) | 1·8 | (1) |
| Propionsäure | 0·6 | (5) | 1·34 | (5) |
| Buttersäure | 1·0 | (3) | 1·49 | (3) |
| Valeriansäure | 0·9 | (4) | 1·61 | (2) |
| Capronsäure | 1·2 | (2) | 1·45 | (4) |

In beiden Fällen ist der Wert für Essigsäure am grössten, für Propionsäure am kleinsten. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Reihen ist, dass die Stellungen der Valeriansäure und der Capronsäure vertauscht sind, aber der Unterschied der Werte für die letzten drei Säuren ist in der zweiten Reihe sehr klein.

Es ist klar, dass meine Ergebnisse in voller Übereinstimmung mit den Ostwaldschen stehen, obgleich die Methoden in beiden Fällen verschieden waren, dass sie dagegen in völligem Widerspruch mit den Lellmannschen Resultaten stehen, obgleich die Methoden ähnlich sind.

Man kann daher aus den obigen und den noch zu beschreibenden Resultaten den Schluss ziehen, dass die Ionenbildung für den Farbenumschlag wohl massgebend ist. Die allgemeine Erörterung dieses Punktes soll jedoch erst nach Angabe weiterer Resultate erfolgen.

Halogenderivate der Essigsäure. Da die chemische Aktivität dieser Säuren keine genügend grosse Anzahl von Versuchen bei der Verdünnung $V = 200$ gestattete, wurde die Verdünnung $V = 400$ gewählt.

Die Resultate für Mono- und Dichloressigsäure sind mit denjenigen verglichen, welche sich nach der Formel $\log y = \log k + x \log 2$

---

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 385 und **18**, 300 (1895).

[2]) Loc. cit. S. 176.

| | Monochloressigsäure | | Dichloressigsäure | | Trichloressigsäure | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ | $y$ (gef.) | $y$ (ber.) | $y$ (gef.) | $y$ (ber.) | $y$ (gef.) | $y$ (ber.) |
| 1 | 0·7 | 0·65 | 0·6 | 0·65 | 2·7 | 2·5 |
| 2 | 1·4 | 1·3 | 1·2 | 1·3 | 5·4 | 5·7 |
| 3 | 3·0 | 2·6 | 2·6 | 2·6 | 9·0 | 8·9 |
| 4 | 6·0 | 5·2 | 5·3 | 5·2 | 12·9 | 12·1 |
| 5 | 10·3 | 10·4 | 10·6 | 10·4 | 15·3 | 15·3 |
| 6 | — | | — | — | 18·7 | 18·5 |

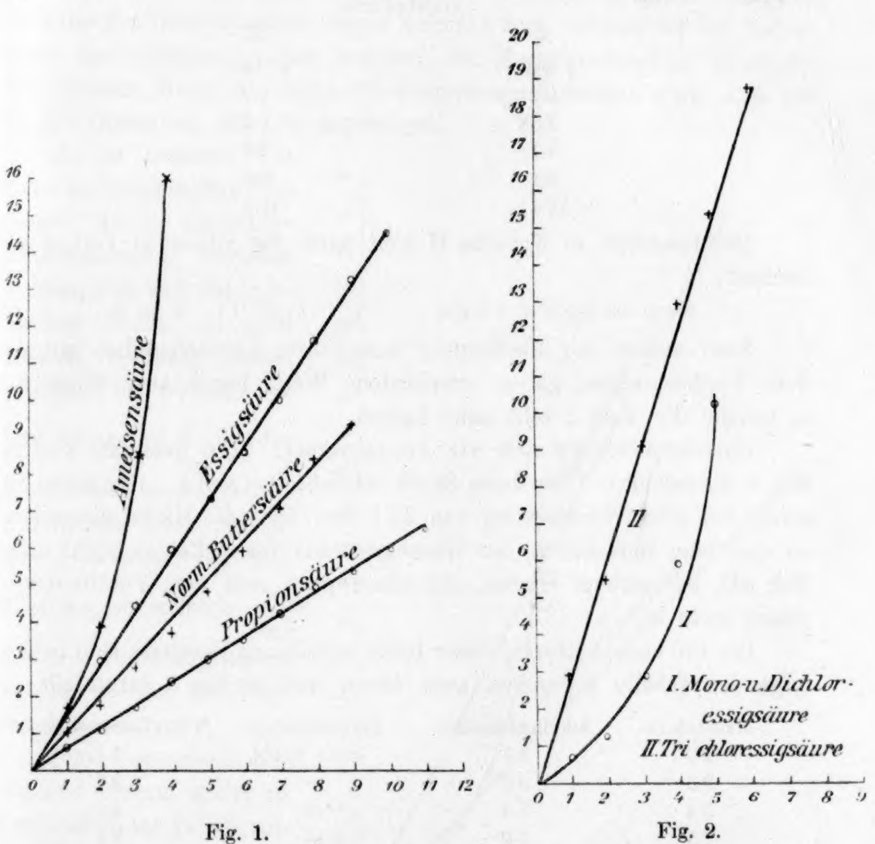



Fig. 1. Fig. 2.

($k = 0{\cdot}65$, $a_1 = 2$) berechnen[1]), diejenigen für Trichloressigsäure mit solchen, die sich aus der Gleichung einer nicht durch den Koordinatenursprung gehenden Geraden, nämlich $y = 3{\cdot}2\,x - 0{\cdot}7$, ableiten. Trichloressigsäure verhält sich anders, wie andere organische Säuren, aber ähnlich wie Schwefelsäure, da mit letzterer Resultate erhalten wurden,

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 176 (1889) fand Änderungen von k mit der Verdünnung, aber van 't Hoff und Reicher, daselbst **2**, 781 (1888), erhielten mit blanken Platinelektroden konstante Werte.

die durch die Gleichung $y = 3{\cdot}2\ x - 0{\cdot}3$ dargestellt werden. Als ein weiterer Beweis diente die Titration einer $^1/_{10}$-norm. Trichloressigsäurelösung mit $^1/_{10}$-norm. Sodalösung, 1. mit Methylorange, 2. mit Phenolphtaleïn als Indikator. Die erhaltenen Werte standen im Verhältnis 98·5 : 100.

## Oxalsäurereihe.

### Oxalsäure.

| I. $y$ (gef.) | II. $y$ (ber.) |
|---|---|
| 0·7 | 0·7 |
| 1·35 | 1·4 |
| 2·7 | 2·8 |
| 5·4 | 5·6 |
| 11·4 | 11·2 |

Die Resultate in Kolonne II sind nach der folgenden Formel berechnet:

$$\log y = \log k + x \log a \qquad k = 0{\cdot}7 \quad a = 2.$$

Zwei andere zur Bestätigung ausgeführte Versuchsreihen mit andern Verdünnungen, gaben verschiedene Werte für $k$, aber Werte für $a$, welche der Zahl 2 sehr nahe kamen.

Oxalsäure verhält sich wie Ameisensäure. (Die Resultate sind in Fig. 3 dargestellt.) Über diese Säure schreibt Ostwald: „Oxalsäure ist schon bei einer Verdünnung von 32 l weit über die Hälfte dissociiert, so dass eine Berechnung der Konstanten aus diesen Zahlen nicht möglich ist", mit andern Worten, die Säure passt sich dem Verdünnungsgesetz nicht an.

Die für andere Säuren dieser Reihe erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben, zwei davon sind in Fig. 3 dargestellt.

| Malonsäure | Äthylmalonsäure | Bernsteinsäure | Methylbernsteinsäure |
|---|---|---|---|
| 2·0 | 1·7 | siehe S. 154 | 1·3 |
| 3·6 | 3·6 | — | 2·7 |
| 5·4 | 5·3 | — | 4·0 |
| 7·3 | 7·0 | — | 5·2 |
| 9·2 | 9·3 | — | 6·4 |
| 11·4 | 11·1 | — | 7·7 |
| 13·2 | 13·0 | — | 9·0 |
| 15·3 | 14·8 | — | 10·4 |
| 17·4 | 16·8 | — | 11·8 |
| 19·5 | 18·9 | — | 13·2 |

Die Werte von $k$ sind die folgenden:

| | |
|---|---|
| Bernsteinsäure | 1·05 |
| Methylbernsteinsäure | 1·3 |

| | |
|---|---|
| Äthylmalonsäure | 1·85 |
| Malonsäure | 1·9 |

Zwei Punkte verdienen in den obigen Resultaten Beobachtung.

Erstens. Wie $k$ für Essigsäure > als $k$ für Propionsäure, so ist auch $k$ für Malonsäure > als $k$ für Bernsteinsäure. Die Dicarboxylsäuren entsprechen hierin den Monocarboxylsäuren.

Zweitens. Während die aufeinander folgenden Differenzen $y'$-$y$ im Falle der Bernsteinsäure immer konstant sind, nehmen sie bei Malonsäure und Äthylmalonsäure langsam, bei Methylmalonsäure in ausgesprochenerm Masse zu, wenn die Säuremenge vermehrt wird, d. h. die lineare Gleichung gilt nur angenähert.

Es ist indessen von Ostwald[1]) und andern Forschern durch Leitfähigkeitsmessungen erwiesen worden, dass sich die organischen Säuren in zwei Klassen einteilen lassen, 1. solche, bei welchen der Ionisationsgrad $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ mit der Verdünnung nach dem Ostwaldschen Gesetz wächst, also k = konst. ist, und 2. solche, bei welchen $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ mit der Verdünnung rascher wächst, wo also der Wert von k ansteigt.

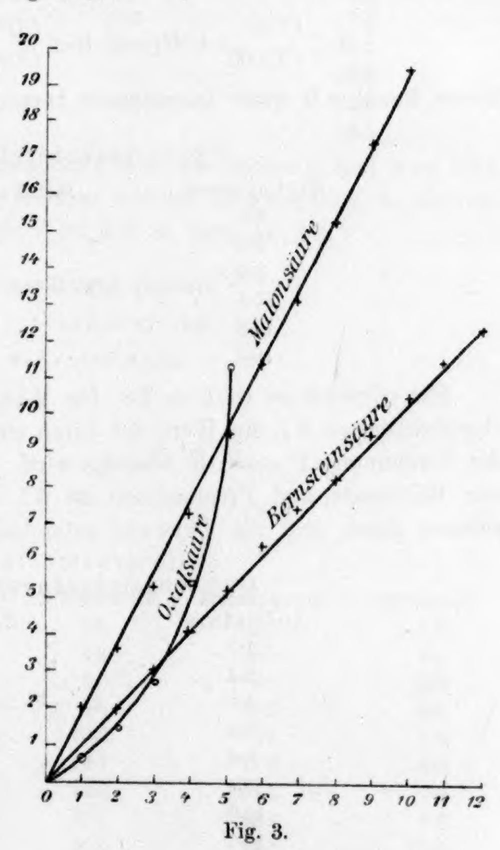


Fig. 3.

Meine Versuche in diesen und andern, später zu beschreibenden Fällen zeigen, dass Säuren der ersten Klasse Resultate liefern, welche mit der linearen Formel in voller Übereinstimmung stehen, während Säuren der zweiten Klasse nur annähernd übereinstimmende Ergebnisse geben, da die Differenzen $y' - y$ mit der Konzentration zunehmen. Bei

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 380 (1889).

der äussersten Verdünnung, nämlich $V = 4.10^4$, ist eine zweibasische Säure wahrscheinlich vollkommen nach folgender Gleichung dissociiert:

$$R^{II}<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = R^{II}<\begin{matrix}COO'\\COO'\end{matrix} + H_I^{\cdot} + H_{II}^{\cdot};$$

wenn aber die Konzentration zunimmt, folgt die zweite Reaktion, nämlich:

$$R^{II}<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = R^{II}<\begin{matrix}COO'\\COOH\end{matrix} + H_{II}^{\cdot}.$$

Es scheint, dass die Ionisationswirkungen von $H_I^{\cdot}$ und $H_{II}^{\cdot}$ auf das Methylorange für die zweite Säureklasse ungleich sind, und dass, soweit diese Wirkung in Frage kommt, $H_{II}^{\cdot} > H_I^{\cdot}$ oder möglicherweise:

$$R<\begin{matrix}COO'\\COOH\end{matrix} + H_{II}^{\cdot} < R<\begin{matrix}COO'\\COO'\end{matrix} + H_I^{\cdot} + H_{II}^{\cdot}.$$

Dieser Punkt soll später eingehender besprochen werden.

### Oxyessigsäurereihe.

| Glykolsäure | Milchsäure (Gärungs-) |
|---|---|
| 3·0 | [2·8] |
| 5·7 | 8·7 |
| 8·4 | 14·8 |
| 11·1 | 21·8 |
| 13·8 | |
| 16·6 | |

Für Glykolsäure ist $k = 2{\cdot}8$, für Milchsäure (die drei letzten Beobachtungen) $= 6{\cdot}1$, ein Wert, der durch eine andere Versuchsreihe bei der Verdünnung $V = 8.10^4$ bestätigt wird. Das Verhältnis der $k$-Werte von Milchsäure und Propionsäure ist 6·1 : 0·6 oder annähernd 10 : 1, welches gleich dem von Ostwald gefundenen Verhältnis ist.

### Oxybernsteinsäurereihe.

| Äpfelsäure | *d*-Weinsäure |
|---|---|
| 1·7 | 5·7 |
| 3·4 | 10·4 |
| 5·1 | 16·8 |
| 6·8 | 22·6 |
| 8·6 | |
| 10·4 | |
| 12·0 | |
| 13·7 | |

Die Werte für $k$, die sich aus obigen Resultaten ergeben, sind:

| | |
|---|---|
| Äpfelsäure | 1·7 |
| Weinsäure | 5·7 |

Es scheint nach diesen Ergebnissen, dass die Einführung der zweiten Hydroxylgruppe in die Bernsteinsäure eine grössere Wirkung hervorbringt, als die erste Gruppe. Ostwald fand die umgekehrte Reihenfolge in seinen Leitfähigkeits-, aber die gleiche Reihenfolge in seinen Hydrolysemessungen.

Andere Oxysäuren.

| Zitronensäure | Schleimsäure Serie I: $v = 4.10^4$ | Schleimsäure Serie II: $v = 8.10^4$ |
|---|---|---|
| 1·8 | 3·9 | 2·1 |
| 3·4 | 8·1 | 4·2 |
| 5·1 | 12·9 | 6·4 |
| 6·9 | 17·4 | 8·7 |
| 8·7 | 21·9 | 11·1 |
| 10·5 | — | 13·5 |
| 12·3 | — | 15·9 |
| — | — | 18·3 |

Die Resultate für Zitronensäure sind gleichmässig, und $k = 1·74$; diejenigen für Schleimsäure nehmen mit der Konzentration zu, der ungefähre Wert von $k$ in Serie I ist 4·3, in Serie II, 2·2.

**Ungesättigte Säuren.**

Krotonsäurereihe.

*n*-Krotonsäure.

| | |
|---|---|
| 1·5 | |
| 3·3 | |
| 4·8 | $k = 1·6$ |
| 6·3 | |
| 7·8 | |
| 9·5 | |

Maleïnsäurereihe.

| Maleïnsäure | Fumarsäure | Zitrakonsäure | Mesakonsäure | Itakonsäure |
|---|---|---|---|---|
| 2·8 | 2·1 | 2·1 | 1·8 | 1·2 |
| 5·5 | 4·3 | 4·2 | 3·5 | 2·4 |
| 8·3 | 6·4 | 6·3 | 5·2 | 3·5 |
| 11·0 | 8·5 | 8·5 | 7·2 | 4·6 |
| 13·6 | 10·7 | 10·6 | 9·2 | 5·5 |
| Reaktion | 12·8 | 12·7 | 11·2 | 6·6 |
| nahezu | 14·9 | 15·0 | 13·2 | 7·6 |
| vollständig | Reaktion | 17·1 | 15·2 | 8·8 |
| | vollständig | 19·4 | 17·1 | 9·9 |
| | | | 19·2 | 11·2 |

Als Werte von $k$ für die obigen Säuren können die folgenden Zahlen angenommen werden:

| Maleïnsäure | 2·8 | Zitrakonsäure | 2·1 |
|---|---|---|---|
| Fumarsäure | 2·1 | Mesakonsäure | 1·8 |
| | | Itakonsäure | 1·2 |

Von den geometrisch isomeren Paaren gilt: Maleïnsäure > Fumarsäure und Zitrakonsäure > Mesakonsäure, was in voller Übereinstimmung mit den von Ostwald erhaltenen und von ihm ausführlich erörterten[1]) Resultaten steht.

Es ist überdies zu ersehen, dass die Differenzen $y' - y$ bei Maleïnsäure zu einer geringen Abnahme, bei Mesakonsäure dagegen zu einer geringen Zunahme neigen. Auch diese Resultate stehen mit den Ergebnissen von Ostwald im Einklang, da auch er im Falle der Fumarsäure eine geringe Zunahme beobachtete (siehe Bernsteinsäurereihe oben).

### Aromatische Reihe.

Zur Untersuchung dieser Säuren mussten einige Abänderungen getroffen werden, zum Teil, weil infolge ihrer grossen Avidität zu wenig Resultate mit einer Lösung von der ursprünglichen Stärke $V = 200$ [$V = 4.10^4$ in der ersten Beobachtung] erhalten werden konnten, zum Teil auch, weil infolge ihrer beschränkten Löslichkeit nur Lösungen von der Stärke $V = 400$ [$V = 8.10^4$ in der ersten Beobachtung] darstellbar waren. In manchen Fällen wurden Versuche mit den beiden Konzentrationen angestellt, während sich mit 1·4-Brombenzoesäure und mit 1·4-Phtalsäure, wegen ihrer Unlöslichkeit keine Messungen ausführen liessen. Die Präparate der Säuren wurden in den meisten Fällen umkristallisiert, da Titrationen aus mancherlei Gründen unmöglich waren.

Benzoesäure und ihre Derivate.

| Benzoesäure $V = 4.10^4$ | 1·4-Nitrobenzoesäure $V = 8.10^4$ | 1·4-Toluylsäure $V = 4.10^4$ |
|---|---|---|
| 2·1 | 1·5 | 1·2 |
| 4·5 | 3·0 | 2·4 |
| 6·9 | 4·5 | 3·4 |
| 9·3 | 5·9 | 4·6 |
| 11·7 | 7·3 | |
| 14·1 | 8·7 | |
| 16·5 | 10·2 | |
| 18·9 | 12·0 | |
| 21·5 | 13·2 | |
| | 14·8 | |
| | 16·2 | |
| | 17·8 | |
| | 19·3 | |
| | 20·8 | |

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 380 (1889); **25**, 241 (1897).

Einige Messungen wurden auch an 1·4-Nitrobenzoesäure $V = 4.10^4$ ausgeführt, die den ungefähren Wert 3·1 ergaben. Dieser ist jedoch nicht sehr verlässlich, da die Lösung sich am Sättigungspunkt befand. Die 1·4-Toluylsäure ist dadurch bemerkenswert, dass der ganze Vorgang bald sein Ende erreicht. Die $k$-Werte für gleiche Konzentrationen sind die folgenden:

| | |
|---|---|
| Benzoesäure | 2·35 |
| 1·4-Nitrobenzoesäure | 3·0 |
| 1·4-Toluylsäure | 1·2 |

Es ist klar, dass:

Nitrobenzoesäure > Benzoesäure > Essigsäure,

obgleich die Abnahme hier geringer ist, als bei Ostwald, ein Umstand der weiter unten diskutiert werden soll.

## Oxybenzoesäuren.

| 1·2-Oxybenzoesäure (Salicylsäure) | | 1·4-Oxybenzoesäure | Anissäure | Gallussäure |
|---|---|---|---|---|
| $V = 4.10^4$ | $V = 8.10^4$ | $V = 4.10^4$ | $V = 4.10^4$ | $V = 4.10^4$ |
| 4·0 | 1·8 | 1·2 | 1·2 | 1·4 |
| 7·8 | 3·9 | 2·4 | 2·4 | 2·8 |
| 12·0 | 6·3 | 3·5 | 3·9 | 4·2 |
| 16·2 | 8·4 | 4·7 | 5·4 | 5·6 |
| 20·7 | 10·8 | 6·3 | 6·9 | 7·0 |
| — | 12·8 | 7·5 | 8·4 | 8·4 |
| — | 15·1 | 8·7 | 9·9 | 9·8 |
| — | — | 9·9 | 11·4 | — |
| — | — | 11·1 | 12·7 | — |
| — | — | 12·1 | 14·2 | — |
| — | — | 13·2 | 15·4 | — |
| — | — | — | 16·8 | — |
| — | — | — | 18·0 | — |

Die Werte von $k$ für die gleiche Konzentration sind:

| | | |
|---|---|---|
| Salicylsäure | 4·1 | (mit schwacher Tendenz zuzunehmen) |
| 1·4-Oxybenzoesäure | 1·2 | |
| Anissäure | 1·4 | |
| Gallussäure | 1·4 | |

Die Ergebnisse für die ersten drei Säuren sind in Fig. 4 dargestellt.

Man sieht, dass:

Salicylsäure > Benzoesäure > 1·4-Oxybenzoesäure,

dies ist dieselbe Reihenfolge, wie sie Ostwald festgestellt hat, und auch das Verhältnis, welches er für die ersten zwei Säuren fand, ist das gleiche wie bei mir, nämlich 2 : 1.

### Andere Säuren.

| 1·2-Phtalsäure | Zimtsäure | | Hydrozimtsäure |
|---|---|---|---|
| $V = 4.10^4$ | $V = 4.10^4$ | $V = 8.10^4$ | $V = 4.10^4$ |
| 1·5 | 2·1 | 1·1 | 1·8 |
| 3·0 | 4·2 | 2·1 | 3·6 |
| 4·5 | 6·3 | 3·1 | 5·1 |
| 6·0 | 8·1 | 4·2 | 6·9 |
| 7·5 | — | 5·2 | 8·4 |
| 9·0 | — | 6·1 | 10·2 |
| 10·3 | — | 7·2 | 11·7 |
| 11·7 | — | 8·1 | 13·2 |
| — | — | — | 15·0 |
| — | — | — | 16·8 |
| — | — | — | 18·3 |

Die Werte für $k$ sind:

| | |
|---|---|
| Phtalsäure | 1·5 |
| Zimtsäure | 2·1, resp. 1·0 |
| Hydrozimtsäure | 1·7 |

### Allgemeine Betrachtungen.

Der folgende einfache geometrische Beweis soll zur Darstellung der erhaltenen Resultate angeführt werden. Wir tragen in Fig. 5 die durch die Konzentrationszunahme der Säure bewirkte Abnahme von $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ in der Richtung $MO$ auf der Abszissenachse und die Farbenänderung der Methylorangelösung, welche wahrscheinlich auch durch eine Verminderung von $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ [1] bedingt ist, in der Richtung $PO$ längs der Ordinatenachse auf. $P'$ sei der Punkt, welcher dem Anfang des Versuchs entspricht, und der Koordinatenursprung $O$ der Punkt, welcher der endgültigen Zwischenfarbe zugeordnet ist, und an welchem die Guldberg-Waageschen Gleichgewichtsbedingungen gelten:

$$\frac{pp'p'''}{qq'q'''} = \text{konst.}$$

dann ist die allgemeine Gleichung für den geometrischen Ort eines Punktes zwischen $P'$ und $O$:

$$y^n = kx^m\,.$$

Wenn $n = m$, ist der geometrische Ort eine gerade Linie (I), der gewöhnliche Fall; wenn $y = ke^{ax}$, ist der geometrische Ort eine Logarithmik (II), der Fall von Oxalsäure, Ameisensäure u. a.; wenn $m > n$ oder $n > m$, die Differenz aber sehr klein ist, so nähert sich der geo-

[1]) Winkelblech, loc. cit.

metrische Ort der geraden Linie (III), der Fall von Fumar-, Zitrakon-, Methylbernsteinsäure usw.

Wenn schliesslich eine von $P'$ ausgehende gerade Linie nicht durch $O$ geht, sondern die X-Achse bei $M'$ schneidet (Gleichung $y = ax - b$) (IV), so stellt dies den Fall von Trichloressigsäure und Schwefelsäure dar, bei welchen sich die Farbe über die Zwischenfarbe hinaus in Rot ändert.

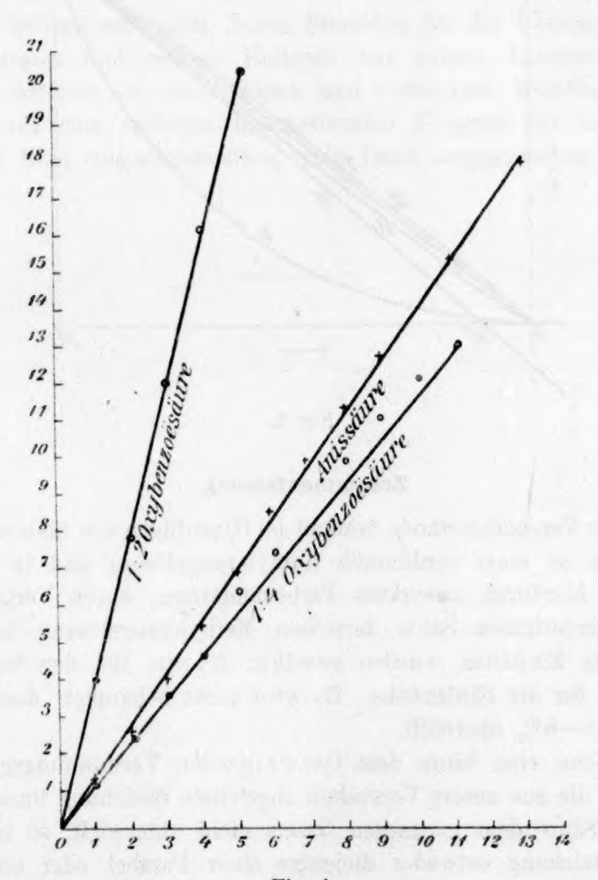



Fig. 4.

Man wird aus dieser Darstellung ersehen, weshalb für gewisse Säuren das Verhältnis der $k$-Werte nach unserer Methode kleiner ist als nach der Ostwaldschen, denn in den Ostwaldschen Versuchen besteht das System aus den Bestandteilen $A' + H^{\cdot}$ + Wasser und in unsern Versuchen aus:

$$A' + H^{\cdot} + \text{Wasser} + N(CH_3)_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4SO_3' + H^{\cdot}$$

(und andern Ionen). Nur in solchen Fällen, in welchen eine konstante Differenz zwischen der Veränderung der beiden Systeme besteht, wird das Verhältnis der nach den beiden Methoden erhaltenen $k$-Werte das gleiche sein.

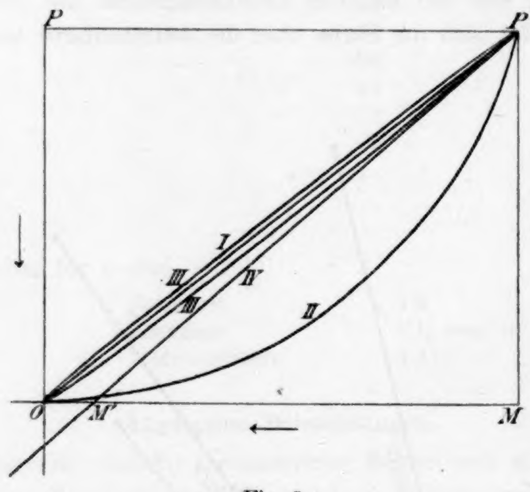



Fig. 5.

## Zusammenfassung.

1. Die Versuchsmethode bestand im Hinzufügen von kleinen Mengen der Säuren zu einer verdünnten Methylorangelösung und in der Messung der hierdurch bewirkten Farbenänderung, durch Vergleich mit einer veränderlichen Säule derselben Methylorangelösung im Kolorimeter. Als Einheiten wurden gewählt: 0·1 ccm für den Säurezusatz und 1 cm für die Säulenhöhe. Es wird nicht behauptet, dass die Genauigkeit 5—6 % übertrifft.

2. Wenn eine Säure dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht, ist die aus unsern Versuchen abgeleitete Gleichung linear. Wenn sich eine Säure dem genannten Gesetz nicht unterwirft, so ist die erhaltene Gleichung entweder diejenige einer Parabel oder einer nicht durch den Koordinatenursprung gehenden geraden Linie. In fast allen Fällen haben unsere $k$-Werte und die Ostwaldschen Affinitätskonstanten die gleiche Reihenfolge, und die Ergebnisse von Lellmann bestätigen sich nicht.

3. Im Falle gewisser zweibasischer Säuren, für welche Ostwald eine geringe Zu- oder Abnahme seiner $k$-Werte mit der Verdünnung feststellte, zeigten sich in unsern Versuchen ähnliche Änderungen der

$k$-Werte mit **steigender Konzentration.** Dieses Verhalten beruht in beiden Fällen auf einer Verschiedenheit der Stärke der beiden $H$-Atome der beiden Carboxylgruppen.

Es wird beabsichtigt, diese Untersuchung fortzusetzen, mit besonderer Berücksichtigung der amphoteren Elektrolyte, zu welcher Klasse der Indikator Methylorange gehört.

Zum Schluss sei vielen lieben Freunden für die Überlassung von Säurepräparaten und meinen Kollegen aus andern Ländern für das Interesse, welches sie einer kurzen und vorläufigen Mitteilung dieser Resultate auf dem sechsten internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom entgegenbrachten, mein Dank ausgesprochen.

# Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen.

Von

**Max Bodenstein** und **S. C. Lind.**

(Mit einer Tafel, Figg. 1 und 2).

Vor kurzem hatte der eine von uns[1]) darauf hingewiesen, dass die Auffindung eines Zusammenhangs zwischen der Geschwindigkeit und der freien Energie chemischer Reaktionen nur möglich sein wird für eine sehr beschränkte Zahl von Vorgängen. Denn die notwendige Bedingung für die Schaffung eines solchen Zusammenhangs, dass sowohl Geschwindigkeit wie freie Energie wirklich an ein und demselben Vorgang gemessen werden, ist nur in sehr wenigen Fällen erfüllbar, und auch von diesen wenigen bleiben die meisten wegen des ungeheuer häufigen Auftretens katalytischer Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit für diese Betrachtung unverwendbar. Eine Reihe von Vorgängen, bei denen alle nötigen Bedingungen erfüllt zu sein schienen, glaubte er in der Vereinigung des Wasserstoffs mit den Halogenen sehen zu sollen, und hier ist denn auch das Vorhandensein eines qualitativen Parallelismus zwischen freier Energie und Geschwindigkeit der Umsetzung, zwischen Bildungstendenz und Bildungsgeschwindigkeit ganz unzweifelhaft.

Die für die Berechnung der freien Energien nötigen Gleichgewichtsmessungen waren nun für Jodwasserstoff schon vor längerer Zeit ausgeführt worden[2]), und für Brom- und Chlorwasserstoff wurden sie aus elektromotorischen Messungen von Dolezalek[3]) und von Geiger abgeleitet[4]). An Geschwindigkeitsmessungen lagen damals nur die für Jodwasserstoff[5]) vor, sowie einige analoge Beobachtungen für Bromwasserstoff, die von Reichenbach[6]) ausgeführt waren, aber infolge

---

[1]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **49**, 61 (1903).
[2]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **29**, 295 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **26**, 321 (1898).
[4]) Bodenstein und Geiger, Diese Zeitschr. **49**, 70 (1904).
[5]) wie [2]).
[6]) Dissertation Leipzig 1903.

mannigfacher Störungen zu keinem einfachen und verwertbaren Resultate geführt hatten. So haben wir das Studium der allmählichen Vereinigung von Wasserstoff mit Bromdampf wieder aufgenommen und wollen im folgenden über die in mancher Hinsicht überraschenden Ergebnisse unserer Untersuchung berichten.

## Methode der Untersuchung.

Die Art, wie wir unsere Resultate gewonnen haben, war eine vollkommene Kopie der Methoden, welche schon beim Jodwasserstoff, beim Schwefelwasserstoff und beim Selenwasserstoff benutzt worden waren: Glasröhren von resistentem Glase von etwa 20 ccm Inhalt wurden mit Brom und Wasserstoff in passenden Mengen beschickt, für einige Zeit auf Temperaturen zwischen 200 und 300° erhitzt und durch plötzliche Abkühlung vor weiterer Veränderung bewahrt. Nach Öffnung des einen kapillaren Stiels dieser „Kugeln" unter Jodkaliumlösung wurde das unveränderte Brom durch Titration mit Thiosulfat, der gebildete Bromwasserstoff durch eine solche mit Baryt ermittelt, und damit der Grad der Umsetzung festgestellt, kurz es wurde im ganzen gerade so verfahren wie bei den erwähnten Untersuchungen, insbesondere der erstgenannten, und die einzigen Abänderungen, die gemacht wurden, betreffen die Herstellung reinen Broms, seine Einführung in die Versuchsgefässe und einige Einzelheiten in der Herstellung und Einführung des Wasserstoffs.

Aus Reichenbachs Versuchen hatten wir schliessen zu sollen geglaubt, dass es nötig sei, ein mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Brom zu verwenden. Wir haben ein solches hergestellt nach der Vorschrift von Stas, die wir in einigen rein praktischen Punkten modifizierten. Kaliumbromat wurde mit aller Sorgfalt mehrmals umkristallisiert, von ihm dann $^5/_6$ durch Glühen in einem Platinbecher in Bromid übergeführt und die feingepulverte Mischung von Bromid und Bromat dann in einem Kolben durch auftropfende Schwefelsäure zersetzt, wobei bekanntlich alles Brom als solches erhalten wird. Bei dieser Operation wurde der Kolben auf etwa 80° dauernd erhalten, vorgelegt waren Waschflaschen mit Wasser für Bromwasserstoff und Schwefelsäure für Wasserdampf, die ihrerseits ebenfalls auf 80° gehalten wurden, kurz das Brom wurde als Gas entwickelt und erst nach Passieren der letzten Waschflasche fand es Gelegenheit, sich in einer Kältemischung zu kondensieren. In derselben Weise wurde es noch einmal durch konzentrierte Schwefelsäure destilliert und so in sehr weitgehender Reinheit und Trockenheit erhalten.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge zwischen Nickelelektroden entwickelt und durch erwärmten Palladiumasbest von mitgeführtem Sauerstoff befreit in demselben Apparat, der kürzlich von Bodenstein und Pohl[1]) und von demselben und Ohlmer[2]) beschrieben wurde (siehe *A* in Fig. 1). Bei einer der gleich zu beschreibenden Methoden der Füllung der Versuchskugeln war es nötig, der Wasserstoffentwicklung eine konstante Geschwindigkeit zu geben; dies wurde einfacher als durch jeden Stromregulator dadurch erreicht, dass der Wasserstoffentwickler wie ein Kippscher Apparat eingerichtet wurde: der Sauerstoff entwich bei *C* durch eine Säule vorgelegter Schwefelsäure, deren Höhe reguliert werden konnte; diese wurde nun in passender Weise eingestellt und die Stromstärke dann so gross gewählt, dass der zu schnell entwickelte Wasserstoff die Kalilauge bald aus dem Zylinder, in dem er entstand, herausgedrängt hatte. Dadurch aber wurde die Kathode bei *T* blossgelegt und der Strom so lange unterbrochen, bis der Wasserstoff in hinreichendem Masse wieder abgeströmt war und der Strom sich wieder einschaltete, um dieses Spiel dann dauernd zu wiederholen bei Drucken, die innerhalb sehr enger Grenzen pendelten.

Die Füllung der Reaktionsgefässe geschah nun nach zwei verschiedenen Methoden. Gemeinsam war beiden, dass eine grössere Anzahl — bis 70 gleichzeitig — mit ihren kapillaren Stielen aneinander geschmolzen wurden, dass ebenso die vor diesem System der Kugeln befindliche Teilen des Apparats — Wasserstoffentwickler, Waschflaschen und dergl. — sowie die hinter demselben angeordneten — Waschfläschchen mit Schwefelsäure zur Absperrung, Manometer usw. — ohne jede Gummiverbindung aneinander geschmolzen waren, und dass die beiden Verbindungen zwischen dem harten Glase der Kugeln und dem gewöhnlichen der übrigen Teile mit Schliffen vorgenommen wurde. Gemeinsam war beiden endlich die oben erwähnte Art der Wasserstoffentwicklung und abweichend nur der Weg, auf dem das Brom eingeführt wurde.

Das geschah bei der ersten Füllungsmethode in der Weise, dass der Wasserstoff zwischen dem Entwickler und dem System der Kugeln eine lange Schlange (*E* in Fig. 1) passierte, die in einem Thermostaten angeordnet war. Wenn alles — nach etwa 36 Stunden — mit Wasserstoff gefüllt war, liess man in diese aus einem angeschmolzenen Tropftrichter das Brom einfliessen. Sein Dampf mischte sich nun dem Wasserstoff

---

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 373 (1905).
[2]) Diese Zeitschr. **53**, 166 (1905).

bei, und zwar in einem Grade, der von seinem Dampfdruck abhing und durch die Temperatur des Thermostaten leicht reguliert werden konnte. Nach etwa sechsstündigem Durchströmen des Gasgemisches waren alle Kugeln in gleichmässiger Weise damit gefüllt[1]) und konnten nun durch Voneinanderschmelzen getrennt werden. Diese Füllungsmethode hatte prinzipiell nur den einen mässigen Nachteil, dass man mangels genauer Daten über die Dampfdichte des Broms bei diesen Temperaturen nicht imstande war, eine vorher geplante Konzentration des Broms exakt zu erhalten. Störender war die praktische Schwierigkeit, die darin lag, dass der Bromdampf, aus flüssigem Brom von 30 und mehr Grad entwickelt, niemals einer niedrigern Temperatur ausgesetzt werden durfte. Denn sonst fand eine Kondensation statt, und bei der Unmöglichkeit, das kondensierte Brom durch nachträgliches Erwärmen wieder gleichmässig auf alle Kugeln zu verteilen, war in diesem Falle die ganze Füllung verloren. Nun liess sich diese Bromkondensation zwar im ganzen leicht vermeiden, indem das ganze Kugelsystem in einen etwas wärmern Thermostaten gesetzt wurde, aber beim Abschmelzen der aus diesem herausragenden kapillaren Stiele musste man ausserordentlich vorsichtig, verfahren und trotz aller Vorsicht konnte durch einen kalten Luftzug eine lokale Kondensation eintreten und damit die ganze Füllung verloren gehen.

Daher sind wir später zu einer andern Füllungsmethode übergegangen, bei der das Brom in flüssiger Form in die Kugeln eingeführt wurde. Es wurde zu dem Zwecke in kleine Glasröhrchen (Schmelzpunktsröhrchen mit kapillarem Hals) durch abwechselndes Erwärmen und Kühlen derselben aufgesogen, durch Wägung der leeren und gefüllten Röhrchen seinem Gewichte nach bestimmt und nach Zuschmelzen der Röhrchen in die Reaktionskugeln eingeführt. Dabei war es nun nicht schwierig, eine vorher geplante Menge Brom mit grosser Exaktheit in jede Kugel zu bringen: wir besassen eine grosse Zahl von Kugeln, jede mit bekanntem Volumen, und präparierten ebenfalls eine grosse Zahl von Bromröhrchen von bekanntem und ungefähr passendem Gewicht. Nun konnten wir leicht die erstern mit den letztern so kombinieren, dass die in jeder Kugel befindliche Brommenge dem Volumen der Kugel proportional war und deshalb nach Zerbrechen der Röhrchen und Verdampfen des Broms alle Kugeln mit derselben Konzentration des letztern gefüllt waren. Die Abweichung der Bromkonzentration

---

[1]) Dass diese Gleichmässigkeit in bemerkenswerter Weise tatsächlich erreicht wurde, ergibt sich z. B. aus der Tabelle 1, Seite 174.

von der geplanten betrug bei dieser Füllungsmethode in maximo 0·5 %, ungefähr ebenso viel wie bei der zuerst benutzten Art der Beschickung. Dabei hatte aber diese Methode den Vorteil grösserer Sicherheit und daneben noch den, dass grössere Gesamtkonzentrationen der Gase hier erreicht werden konnten. Einen Nachteil brachte sie mit sich, dass nämlich mit dem Brom auch kleine Luftmengen in den Röhrchen enthalten waren. Man konnte diese durch passende Abstimmung zwischen der Grösse der Röhrchen und der Brommenge sehr klein machen, aber es hat sich auch später herausgestellt, dass selbst sehr erhebliche Luftmengen keine Störung der Reaktion bewirken.

Nach diesen zwei Füllungsmethoden erhielten wir nun jedesmal eine Anzahl Kugeln, die mit gleichen Konzentrationen Brom und Wasserstoff beschickt waren. Sie wurden auf die verschiedenen Versuchstemperaturen erhitzt, und zwar wurden diese erzielt entweder in Paraffinthermostaten[1]) — 225·7°; 251·4°; 277·5° — oder im Dampf von siedendem Diphenylamin, 301·3°. Die Temperaturen der Thermostaten schwankten innerhalb 0·1 bis 0·2°, und auch beim Diphenylamin wurden keine grössern Schwankungen beobachtet, weil die Änderung des Barometerstandes gegenüber 750 mm durch Einblasen von Luft in den Siedemantel oder Absaugen eliminiert wurden. Der Grund, warum nicht auch bei 300° der bequemere Thermostat verwendet wurde, liegt darin, dass die bei der Form dieser Thermostaten unvermeidliche Anwärmungszeit so gross ist, dass eine Korrektur für sie bei einigermassen kurzen Reaktionszeiten nicht mehr mit der nötigen Sicherheit ermittelt werden kann, während bei der Erhitzung in Siedemänteln die Zeit der Erhitzung auf wenige Sekunden genau definiert ist.

Die Analyse der Kugeln wurde, wie schon erwähnt, so ausgeführt, dass sie über Jodkaliumlösung geöffnet wurden, und dann das durch das unverbrauchte Brom in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat und, nach Wegkochen etwaiger Kohlensäure, der gebildete Bromwasserstoff mit Baryt titriert wurde. Die beiden Titrierflüssigkeiten wurden einerseits in der üblichen Weise — auf Kaliumbichromat, bzw. auf Tetroxalat — eingestellt, anderseits wurde ihr Gehalt auch mit Hilfe unseres reinen Broms ermittelt. Dies trat beim Thiosulfat natürlich einfach an Stelle des Bichromats, für die Einstellung des Baryts wurde ein gewogenes Quantum Brom mit einer nicht hinreichenden Menge Wasserstoff bis zu vollständiger Vereinigung — im Schwefeldampf — erhitzt und dann das unveränderte Brom durch Titration ermittelt. Die Diffe-

---

[1]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **30**, 119 (1899).

renz zwischen angewandtem und wiedergefundenem Brom entspricht dem gebildeten Bromwasserstoff, der auf diese Weise zur Titerstellung des Baryts benutzt werden konnte.

Diese Analyse ergab uns zunächst das unverbrauchte Brom, dann den gebildeten Bromwasserstoff und in der Summe beider das anfängliche Brom, und alle diese Mengen wurden durch Division mit dem Kugelvolumen in Konzentrationen umgerechnet. Die anfängliche Konzentration des Wasserstoffs wurde einerseits durch Bestimmung von Temperatur und Druck beim Füllen, anderseits in einigen Probekugeln durch Überführung in Bromwasserstoff mit überschüssigem Brom und Titration ermittelt, stets mit vorzüglicher Übereinstimmung beider Werte. Die Konzentrationen von Wasserstoff und Brom wurden in Molen $H_2$, bzw. $Br_2$ pro 22·42 Liter ausgedrückt, also auf die Einheit eine Atmosphäre bei $0^0$ bezogen, die von Bromwasserstoff in der Einheit $2HBr$ pro 22·42 Liter. So erhielten wir die für die Rechnungen nötigen Grössen: $a$ die Anfangskonzentration des Wasserstoffs, $b$ die des Broms, $x$ die Konzentration des gebildeten Bromwasserstoffs.

Wir haben bei diesen Analysen immer mehr Bestimmungen ausgeführt, als zur Rechnung unbedingt erforderlich waren, wie wir auch, wie gesagt, unsere Titrierflüssigkeiten in doppelter Weise eingestellt haben. Derartige Kontrollbestimmungen haben wir überhaupt soviel wie möglich durchgeführt — wegen ihrer Einzelheiten mag auf die Dissertation von Lind[1] verwiesen sein — und haben stets eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Methoden gefunden.

Als Beleg für diese mag einerseits die folgende Tabelle 1 dienen, in welcher für sämtliche Kugeln einer Füllung die in 1 ccm als Summe von Brom und Bromwasserstoff bestimmte Menge Brom aufgeführt ist, anderseits Tabelle 2, eine Zusammenstellung aller Kugeln, die bei gleichen Anfangskonzentrationen gleichen Erhitzungen unterworfen wurden. Die Übereinstimmung in Tabelle 1 beweist einerseits, dass die Füllung tatsächlich gleichmässige Konzentrationen in allen Kugeln geliefert hat, ferner dass kein Bromwasserstoff vom Glase absorbiert worden ist, und endlich, dass das Mass für Brom dem für Bromwasserstoff wirklich äquivalent war, da sonst nicht bei den sehr verschiedenen Erhitzungszeiten und dem deshalb zwischen 0 und etwa 9 schwankenden Verhältnis von Bromwasserstoff zu Brom ihre Summe stets die gleiche hätte sein können. Die Tabelle 2 liefert einen Beleg nicht nur für die

[1]) Leipzig 1906.

Methoden der Füllung und Analyse, sondern auch für die Exaktheit der Erhitzungszeiten und Erhitzungstemperaturen, sowie gleichzeitig für die bemerkenswerte Reproduzierbarkeit der Reaktion.

Tabelle 1.

| Temp. 251·4° | | Temp. 277·5° | | Temp. 301·3° | | Nicht erhitzt | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kugel Nr. | $V$ | Kugel Nr. | $V$ | Kugel Nr. | $V$ | Kugel Nr. | $V$ |
| 2 | 0·585 | 12 | 0·584 | 23 | 0·590 | 1 | 0·585 |
| 3 | 0·585 | 13 | 0·584 | 24 | 0·588 | 29 | 0·588 |
| 4 | 0·589 | 14 | 0·582 | 25 | 0·585 | | |
| 5 | 0·585 | 15 | 0·587 | 26 | 0·584 | | |
| 6 | 0·586 | 16 | 0·583 | 27 | 0·586 | | |
| 7 | 0·585 | 17 | 0·586 | 28 | 0·588 | | |
| 8 | 0·582 | 18 | 0·587 | | | | |
| 9 | 0·584 | 19 | 0·586 | | | | |
| 10 | 0·586 | 20 | 0·582 | | | | |
| 11 | 0·585 | 21 | 0·587 | | | | |
| | | 22 | 0·585 | | | | |

Mittel: **0·585.**

Tabelle 2.

| 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|
| $x = \begin{cases} 0·2065 \\ 0·2067 \end{cases}$ | $x = \begin{cases} 0·1058 \\ 0·1054 \end{cases}$ | $x = \begin{cases} 0·1191 \\ 0·1194 \end{cases}$ | $x = \begin{cases} 0·0982 \\ 0·0987 \\ 0·0986 \\ 0·0989 \\ 0·0962 \end{cases}$ |

**Ergebnisse der Untersuchung.**

Diese saubere Reproduzierbarkeit war[1]) darauf zurückzuführen, dass die bei Gasreaktionen häufig störend wirkenden Nebendinge hier sich als ganz einflusslos erwiesen. Durch besondere Versuche wurde dies festgestellt für kleine Mengen Wasserdampf, sowie für unregelmässige Vergrösserung der gewöhnlich angewandten Gefässoberflächen. In diesen Versuchen wurden die Gase einmal mit Phosphorpentoxyd getrocknet, das zweite Mal mit Schwefelsäure von etwa 1, und im dritten Falle von etwa 2 mm Wasserdampfdruck gewaschen. In einige Kugeln wurde eine grosse Zahl dünner Glasstäbe gegeben, wodurch die Glasoberfläche etwa verdoppelt wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen enthält die folgende Tabelle 3. Leider sind die in ihr zusammengestellten Versuchsreihen nicht mit genau gleichen Anfangskonzentrationen der reagieren-

[1]) neben der ausserordentlichen Exaktheit, mit der Herr Lind die Messungen ausführte. *B.*

den Stoffe ausgeführt worden — die Kugeln wurden nach der ersten Methode gefüllt, die nicht exakt die gewünschten Konzentrationen zu erzielen erlaubte —, und so musste aus den einzelnen Versuchen zum Vergleich eine Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Wir rechneten nach der Gleichung der zweiten Ordnung — $dx/dt = k(a-x).(b-x)$ —, und wenn auch diese Konstanten nur sehr mangelhafte Übereinstimmung miteinander zeigen, was gleich näher auszuführen sein wird, so genügen sie doch, um hier zu zeigen, wie hoch der Grad der Übereinstimmung der Versuche mit verschiedenen Wassermengen und Glasoberflächen ist.

Tabelle 3.

Reihe 1, $P_2O_5$. $a = 0.5637$ $b = 0.2947$

| $t$ | $x$ | $k$ |
|---|---|---|
| 14.5 | 0.0669 | 0.034 |
| 24.5 | 0.0985 | 0.033 |
| 34.5 | 0.1262 | 0.033 |
| 49.5 | 0.1644 | 0.035 |
| 79.5 | 0.2093 | 0.036 |
| 99.5 | 0.2306 | 0.037 |
| 124.5 | 0.2502 | 0.039 |
| 149.5 | 0.2619 | 0.038 |

Reihe 5, 2 mm $H_2O$. $a = 0.5602$ $b = 0.2845$

| $t$ | $x$ | $k$ |
|---|---|---|
| 15 | 0.0650 | 0.033 |
| 25 | 0.1004 | 0.034 |
| 35 | 0.1304 | 0.036 |
| 50 | 0.1639 | 0.037 |
| 80 | 0.2065 | 0.038 |
| *80 | 0.2067 | 0.038 |
| 100 | 0.2251 | 0.039 |
| 125 | 0.2440 | 0.040 |
| 150 | 0.2471 | 0.035 |

Reihe 2, $P_2O_5$. $a = 0.2881$ $b = 0.1517$

| $t$ | $x$ | $k$ |
|---|---|---|
| 19.5 | 0.0322 | 0.045 |
| 34.5 | 0.0527 | 0.048 |
| 54.5 | 0.0714 | 0.047 |
| 79.5 | 0.0914 | 0.050 |
| 99.5 | 0.1040 | 0.052 |
| 124.5 | 0.1142 | 0.053 |
| 149.5 | 0.1217 | 0.053 |
| 174.5 | 0.1295 | 0.056 |

Reihe 6, 1 mm $H_2O$. $a = 0.2956$ $b = 0.1495$

| $t$ | $x$ | $k$ |
|---|---|---|
| 20 | 0.0342 | 0.047 |
| 35 | 0.0543 | 0.049 |
| 55 | 0.0737 | 0.049 |
| 75 | 0.0903 | 0.051 |
| 100 | 0.1058 | 0.054 |
| 100* | 0.1054 | 0.053 |
| 125 | 0.1155 | 0.054 |
| 150 | 0.1233 | 0.055 |
| 195 | 0.1330 | 0.056 |

* Verdoppelte Glasoberfläche.

Was nun das Gesetz anlangt, nach dem die Vereinigung der beiden Elemente statthat, so erwarteten wir nach der Analogie mit der Jodwasserstoffbildung, dass die Reaktion nach einer Gleichung der zweiten Ordnung verlaufen würde, natürlich hier ohne merkliche Gegenreaktion[1]).

[1]) Vgl. Bodenstein und Geiger, loc. cit. Spezielle bei 444° angestellte Versuche bestätigten die Unzersetzlichkeit des Bromwasserstoffs bis zu diesen Temperaturen.

Aber diese Gleichung:

$$dx/dt = k_2\,(a-x)\,.\,(b-x) \qquad k = \frac{1}{(a-b)\,t}\cdot \ln \frac{b\,.\,(a-x)}{a\,.\,(b-x)}$$

wurde durch die Versuche nur sehr unvollkommen verifiziert, wie die Ergebnisse einer bei 301·3° durchgeführten Versuchsserie, zeigt die in Tabelle 4 zusammengestellt ist.

Tabelle 4.

$T = 301{\cdot}3^{\circ}$.

| Reihe 1. | | | Reihe 2. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $a = 0{\cdot}5637$ | $b = 0{\cdot}2947$ | | $a = 0{\cdot}2881$ | $b = 0{\cdot}1517$ | |
| $t$ | $x$ | $k_2$ | $t$ | $x$ | $k_2$ |
| 14·5 | 0·0669 | 0·034 | 19·5 | 0·0322 | 0·045 |
| 24·5 | 0·0985 | 0·033 | 34·5 | 0·0527 | 0·048 |
| 34·5 | 0·1262 | 0·033 | 54·5 | 0·0713 | 0·047 |
| 49·5 | 0·1644 | 0·035 | 79·5 | 0·0912 | 0·050 |
| 79·5 | 0·2093 | 0·036 | 99·5 | 0·1040 | 0·052 |
| 99·5 | 0·2306 | 0·037 | 124·5 | 0·1142 | 0·053 |
| 124·5 | 0·2502 | 0·039 | 149·5 | 0·1217 | 0·053 |
| 149·5 | 0·2619 | 0·038 | 174·5 | 0·1295 | 0·056 |
| Reihe 3 | | | Reihe 4. | | |
| $a = 0{\cdot}3103$ | $b = 0{\cdot}5064$ | | $a = 0{\cdot}1552$ | $b = 0{\cdot}2554$ | |
| 15 | 0·0492 | 0·024 | 15 | 0·0190 | 0·036 |
| 35 | 0·1031 | 0·026 | 35·5 | 0·0383 | 0·034 |
| 55 | 0·1406 | 0·026 | 55 | 0·0543 | 0·035 |
| 80 | 0·1752 | 0·026 | 80 | 0·0706 | 0·035 |
| 102 | 0·1963 | 0·026 | 100 | 0·0806 | 0·036 |
| 125 | 0·2179 | 0·027 | 140 | 0·0980 | 0·037 |
| 155 | 0·2360 | 0·026 | 200 | 0·1134 | 0·036 |
| 196 | 0·2533 | 0·026 | 250 | 0·1233 | 0·037 |

Innerhalb jeder Reihe ist die Konstanz von $k_2$ allenfalls ausreichend, wenn auch ein geringes Ansteigen, insbesondere in Reihe 2 unverkennbar ist. Aber von einer Reihe zur andern variiert $k_2$ bisweilen stark, die verwendete Gleichung ist daher sicher nicht völlig geeignet, um die Versuche darzustellen. Nun erkennt man leicht, dass $k_2$ nicht schwankt, wenn bei annähernd konstanter Konzentration des Broms die des Wasserstoffs sich ändert — Reihe 1 und 4 —. Dagegen steigt $k_2$ bei unveränderter Wasserstoffkonzentration unverkennbar, wenn die des Broms sinkt. Das heisst: der Wasserstoff ist richtig in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt worden, das Brom dagegen mit einer zu hohen Potenz seiner Konzentration. Wir versuchten daher, zur Berechnung eine Gleichung anzuwenden:

$$dx/dt = k_{1^1/_2}(a-x)\,.\,(b-x)^{\cdot} \quad \text{mit den Integralen}$$

für $a = b$: $k_{1^1/_2} = \frac{2}{t} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{b-x}} - \frac{1}{\sqrt{b}} \right)$,

für $a > b$: $k_{1^1/_2} = \frac{2}{t\sqrt{a-b}} \cdot \operatorname{arc\,tg} \cdot \frac{(\sqrt{b}-\sqrt{b-x}).(\sqrt{a-b})}{a-b+\sqrt{b}.\sqrt{b-x}}$,

für $a < b$: $k_{1^1/_2} = \frac{1}{t\sqrt{a-b}} \cdot \ln \frac{(\sqrt{b-x}+\sqrt{b-a}).(\sqrt{b}-\sqrt{b-a})}{(\sqrt{b-x}-\sqrt{b-a}).(\sqrt{b}+\sqrt{b-a})}$.

Diese Formeln gestatten tatsächlich, bei den verschiedensten Anfangskonzentrationen von Brom und Wasserstoff die Geschwindigkeit der Reaktion vorzüglich darzustellen, aber nur jedesmal in den Anfangsstadien der Umsetzung. Hier genügen sie vollständig, wie die Tabelle 5 zeigt, welche ausser den Messungen der Tabelle 4 einige weitere bei 301·3° ausgeführte wiedergibt.

Tabelle 5.

| $a$ | $b$ | $t$ | $x$ | $k_{1^1/_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·5637 | 0·2947 | 14·5 | 0·0669 | 0·0171 |
| 0·2881 | 0·1517 | 19·5 | 0·0322 | 0·0166 |
| 0·3103 | 0·5064 | 15 | 0·0492 | 0·0166 |
| 0·1552 | 0·2554 | 15 | 0·0190 | 0·0177 |
| 0·2400 | 0·2400 | 20 | 0·0352 | 0·0169 |
| 0·9000 | 0·9000 | 25 | 0·2728 | 0·0167 |
| 0·6750 | 0·6750 | 15 | 0·1228 | 0·0172 |
| 0·4500 | 0·4500 | 15 | 0·0670 | 0·0167 |
| | | | Mittel: | 0·0169 |

Innerhalb jeder Reihe aber zeigen die Werte von $k_{1^1/_2}$ einen sehr starken Abfall, zumal wenn man nicht jedesmal von $t = 0$ an rechnet, sondern jeweils von $t = t_n$ bis $t = t_{n+1}$, wie es die $k^*$ der folgenden Tabelle 6 zeigen.

Tabelle 6.
Reihe 1 der Tabelle 4.

| $t$ | $x$ | $k_{1^1/_2}$ | $k^*$ |
|---|---|---|---|
| 14·5 | 0·0669 | 0·0171 | 0·0171 |
| 24·5 | 0·0985 | 0·0160 | 0·0146 |
| 34·5 | 0·1262 | 0·0155 | 0·0144 |
| 49·5 | 0·1644 | 0·0156 | 0·0158 |
| 79·5 | 0·2093 | 0·0143 | 0·0154 |
| 99·5 | 0·2306 | 0·0137 | 0·0114 |
| 124·5 | 0·2502 | 0·0130 | 0·0105 |
| 149·5 | 0·2619 | 0·0119 | 0·0066 |

Da sonach die benutzte Gleichung die Versuchsreihen zwar jedesmal im Anfang völlig befriedigend wiedergibt, aber im Laufe jeder

Reihe die Werte von $k_{1^1/_2}$ ständig fallen, so muss notwendigerweise durch die Reaktion selbst ein Moment ausgelöst werden, das sie hemmt. Nun unterscheiden sich die Gase im Anfang und im weitern Verlauf der Umsetzung ausser durch die in der Formel schon berücksichtigte Abnahme von Brom und Wasserstoff durch nichts weiter als durch den entstandenen Bromwasserstoff, und es bleibt nichts weiter übrig, als anzunehmen, dass er es ist, der die Verzögerung bewirkt.

Diese Verzögerung würde durchaus dem Gewohnten entsprechen, wenn die Bromwasserstoffbildung bei den benutzten Temperaturen eine praktisch umkehrbare Reaktion wäre, wie die analoge Vereinigung von Wasserstoff und Jod. Dass dem aber nicht so ist, folgt aus den Berechnungen von Bodenstein und Geiger[1]), aus den Beobachtungen von Reichenbach[2]) und aus einigen Messungen, die wir selbst noch ausgeführt haben, indem wir Brom mit etwas überschüssigem Wasserstoff im Schwefeldampf erhitzten und hier ganz vollständiges Verschwinden des erstern — bis zum Ausbleiben der Jodstärkereaktion — beobachten konnten.

Man muss daher eine sehr ungewöhnliche Wirkung des gebildeten Bromwasserstoffs annehmen. Aber diese liess sich in äusserst anschaulicher Weise durch besondere Messungen dartun, und zwar auf zwei verschiedenen Wegen. Einmal wurden vier Reihen von Messungen gegemacht, bei denen immer die Anfangskonzentration von Brom gleich der von Wasserstoff war, und bei denen diese Konzentrationen bzw. 0·9000, 0·6750, 0·4500 und 0·2250 betrugen. Wenn von diesen Reihen die erste ein Viertel der Gesamtmenge umgesetzt hatte, so betrug der noch vorhandene Rest von Brom und Wasserstoff je 0·6750, soviel wie bei der zweiten Reihe im Anfang. Die beiden Reihen unterschieden sich von hier an also nur dadurch, dass in der ersten bereits ein Quantum von 0·2250 Molen ($2HBr$) pro 22·42 Liter vorhanden war, in der zweiten nicht. Wenn daher dieser Bromwasserstoff hemmend wirkt, so muss die erste Reihe von diesem Punkt aus gerechnet langsamer verlaufen als die zweite. Den analogen Vergleich kann man zwischen der ersten und der dritten, bzw. der vierten Reihe machen, und zwar wird er am anschaulichsten in der Form von Kurven (Fig. 2), die als Ordinaten die Werte von $x$ enthalten, als Abszissen die von $t$, beide aber für die Reihen 2 bis 4 so verschoben, dass diese nicht mit $x = 0$ und $t = 0$ beginnen, sondern mit der Zeit, wo die Reihe 1 die Umsetzungsgerade $x = 0·2250$, 0·4500 und 0·6750 erreicht hat, das sind bzw. die Zeiten

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 70 (1904).
[2]) Dissertation Leipzig 1903.

19, 52 und 129 Minuten und mit analog verschobenen Werten für $x$, den Punkten $A$, $B$ und $C$ der Kurven entsprechend. Punktiert ist schliesslich in Fig. 2 noch eine Kurve wiedergegeben worden, die sich nach der Gleichung:

$$dx / dt = k_{1^1/_2} . (b - x)^{3/2}$$

rechnerisch ableiten lässt, unter Benutzung des Wertes für $k_{1^1/_2}$, der sich aus den Anfangsstadien der Reaktion in den verschiedenen Reihen ergeben hatte: 0·0170 (siehe Tabelle 5, Seite 177), die daher einen Vorgang der $1^1/_2$ten Ordnung ohne die Verzögerung darstellt.

Die hemmende Wirkung des Bromwasserstoffs zeigt sich aus diesen Kurven aufs deutlichste, so dass ein weiterer Beweis für sie fast überflüssig erscheint. Wir haben aber auch diesen noch zu erbringen gesucht, indem wir von vornherein fertigen Bromwasserstoff in die Reaktionskugeln gaben, und zwar um einigermassen grosse Mengen einführen zu können, in flüssiger Form. Zu dem Zwecke wurden kleine Glasröhrchen — wie sie auch für Brom benutzt worden waren — in Form von vertikal gestellten T-Röhrchen an ein System von Glasröhren angeschmolzen, das man zunächst evakuierte, und in dem dann durch Erwärmen von rauchender Bromwasserstoffsäure Bromwasserstoffgas entwickelt wurde. Dies füllte dann das ganze System und wurde in den Röhrchen durch Kühlung mit Kohlensäurealkohol kondensiert. Das Abschmelzen der kleinen Röhrchen über dem Kohlensäurebrei war dann leicht auszuführen, und diese enthielten nun passende Mengen von flüssigem Bromwasserstoff, der völlig rein war, wie durch Wägung eines Röhrchens (0·0803 g Flüssigkeit) und Titration (0·0801 g $HBr$) festgestellt wurde. Diese Röhrchen wurden mit den Bromröhrchen gleichzeitig in einige Kugeln eingeführt, nach der Füllung der letztern mit Wasserstoff durch Schütteln zertrümmert und gaben nun den eklatantesten Beweis für die hemmende Wirkung des Bromwasserstoffs, wie die folgende Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

$t$ = 25 Minuten.

| Versuch Nr. | $a$ | $b$ | $HBr$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·450 | 0·450 | 0·0 | 0·1194 |
| 2 | „ | „ | 0·0 | 0·1191 |
| 3 | „ | „ | 0·920 | 0·1068 |
| 4 | „ | „ | 1·250 | 0·0916 |
| 5 | „ | „ | 1·692 | 0·0806 |

Dass daher Bromwasserstoff die Reaktion verzögert, ist nach dem Vorstehenden zweifellos. Wir bemühten uns nun, eine Geschwindig-

keitsgleichung aufzustellen, die diesem Umstande Rechnung trägt. Dabei war in erster Linie zu berücksichtigen, dass eine Form, in der der Bromwasserstoff in einem subtraktiven Gliede auftritt, ausgeschlossen ist. Sie muss bei einer gewissen Grösse von $x$ zu einem Ende der Reaktion führen, bei dem noch nicht Brom und Wasserstoff vollkommen aufgebraucht sind, wir hätten eine Reaktion mit Gegenreaktion, die in einem Gleichgewichtszustand ihr vorzeitiges Ende findet. Dass ein solcher bei unsern Versuchstemperaturen in messbarer Weise nicht auftritt, wurde schon oben erwähnt. Wir versuchten dann Gleichungen wie:

$$dx/dt = k \cdot \frac{(a-x).(b-x)^{1/2}}{a.x}$$

und ähnliche und fanden schliesslich, dass die Form:

$$dx/dt = k \cdot \frac{(a-x).(b-x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b-x}}$$

alle Versuche äusserst befriedigend darzustellen gestattet, wenn man für die durch Probieren zu ermittelnde Konstante $m$ den Wert 5·00 einsetzt. Die Einführung eines solchen Gliedes $m$ erwies sich als notwendig, damit die Formel nicht für den Anfang, wo $x/b-x = 0$ ist, eine unendlich grosse Geschwindigkeit verlangte. Dass neben $m$ nicht $x$, sondern $x/b-x$ gesetzt wurde, hat seinen Grund darin, dass die Verzögerung nicht von der absoluten Konzentration des Bromwasserstoffs abhängt, sondern von seinem Verhältnis zu dem noch vorhandenen Brom, wie sich durch eine geeignete Durchrechnung der auf Seite 176 erwähnten Versuchsreihen ergab — deren Wiedergabe hier aber zu weit führen würde:

Die Integration der obigen Gleichung[1]) führt zu drei verschiedenen Integralen, je nachdem $a = b$, $a > b$ oder $a < b$ ist, und zwar sind dieselben:

$$\text{für } a = b: \quad k = \frac{2}{t}\left(\frac{m-1}{\sqrt{b-x}} + \frac{b}{3(b-x)^{3/2}} - \frac{m-2/3}{\sqrt{b}}\right),$$

$$\text{für } a > b: \quad k = \frac{2}{t}\left[\left\{\frac{1}{\sqrt{a-b}}\left(m-1-\frac{b}{a-b}\right)\text{arc tang}\right.\right.$$

$$\left.\left.\frac{(\sqrt{b}-\sqrt{b-x})(\sqrt{a-b})}{a-b+\sqrt{b}\sqrt{b-x}}\right\} + \frac{1}{a-b}\left(\frac{b}{\sqrt{b-x}} - \sqrt{b}\right)\right],$$

[1]) Ihre Ausführung findet sich in der Dissertation von **Lind**.

für $a < b$:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{m-1+\frac{b}{b-a}}{\sqrt{b-a}}\ln\frac{(\sqrt{b-x}+\sqrt{b-a})(\sqrt{b}-\sqrt{b-a})}{(\sqrt{b-x}-\sqrt{b-a})(\sqrt{b}+\sqrt{b-a})} - \frac{2b}{b-a}\left(\frac{1}{\sqrt{b-x}}-\frac{1}{\sqrt{b}}\right)\right].$$

Mit diesen Gleichungen haben wir nun unsere sämtlichen[1]) Versuche durchgerechnet, die Ergebnisse dieser Rechnungen enthält die folgende Tabelle 8, aus der hervorgeht, dass die verwendete Gleichung das gesamte Material ganz vorzüglich wiedergibt.

Tabelle 8.

A. Temperatur 301·3°.

| Reihe 1 (Tabelle 4). | $a = 0·5637$ $b = 0·2947$ | | Reihe 2 (Tabelle 4). | $a = 0·2881$ $b = 0·1517$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $x$ | $k$ | $t$ | $x$ | $k$ |
| 14·5 | 0·0669 | 0·088 | 19·5 | 0·0322 | 0·085 |
| 24·5 | 0·0985 | 0·083 | 34·5 | 0·0527 | 0·088 |
| 34·5 | 0·1262 | 0·083 | 54·5 | 0·0714 | 0·084 |
| 49·5 | 0·1644 | 0·086 | 79·5 | 0·0912 | 0·086 |
| 79·5 | 0·2093 | 0·085 | 99·5 | 0·1040 | 0·088 |
| 99·5 | 0·2306 | 0·086 | 124·5 | 0·1142 | 0·088 |
| 124·5 | 0·2502 | 0·088 | 149·5 | 0·1217 | 0·087 |
| 149·5 | 0·2619 | 0 086 | 174·5 | 0·1295 | 0·091 |
| | Mittel: 0·0851. | | | Mittel: 00871. | |

| Reihe 3 (ebenda). | $a = 0·3103$ $b = 0·5064$ | | Reihe 4 (ebenda). | $a = 0·1552$ $b = 0·2554$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0·0492 | 0·084 | 15 | 0·0190 | 0·089 |
| 35 | 0·1031 | 0·088 | 35·3 | 0·0383 | 0·084 |
| 55 | 0·1406 | 0·087 | 55 | 0·0543 | 0·085 |
| 80 | 0·1752 | 0·086 | 80 | 0·0706 | 0·085 |
| 102 | 0·1963 | 0·084 | 100 | 0·0806 | 0·084 |
| 125 | 0·2179 | 0·086 | 140 | 0·0980 | 0·086 |
| 155 | 0·2360 | 0·083 | 200 | 0·1134 | 0·083 |
| 196 | 0·2533 | 0·083 | 250 | 0·1233 | 0·084 |
| | Mittel: 0·0851. | | | Mittel: 0·0850. | |

| Reihe 11. | $a = 0·9000$ $b = 0·9000$ | | Reihe 12. | $a = 0·6750$ $b = 0·6750$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 0·2728 | 0·087 | 15 | 0·1228 | 0·088 |
| 50 | 0·4289 | 0·087 | 32 | 0·2134 | 0·083 |

[1]) Reihe 5 und 6 sind praktisch identisch mit 1 und 2 (vergleiche Tabelle 3), Reihe 7—10 waren so beabsichtigt wie 11—14, verunglückten aber infolge eines Versehens. Diese sechs Reihen fehlen daher in Tabelle 8.

Tabelle 8, Fortsetzung 1.

| $t$ | $x$ | $k$ | $t$ | $x$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Reihe 11 (Fortsetzung). | | | Reihe 12 (Fortsetzung). | | |
| 75 | 0·5266 | 0·088 | 55 | 0·3125 | 0·087 |
| 110 | 0·6113 | 0·087 | 80 | 0·3792 | 0·087 |
| 165 | 0·6953 | 0·091 | 120 | 0·4504 | 0·089 |
| 250 | 0·7508 | 0·088 | 180 | 0·5106 | 0·088 |
| 400 | 0·7943 | 0·082 | 270 | 0·5601 | 0·091 |
| 600 | 0·8318 | 0·092 | 400 | 0·5893 | 0·087 |
| | | | 570 | 0·6122 | 0·087 |
| Mittel: **0·0877**. | | | Mittel: **0·0873**. | | |
| Reihe 13. | | | Reihe 14. | | |
| $a = 0·4500$ | $b = 0·4500$ | | $a = 0·2250$ | $b = 0·2250$ | |
| 15 | 0·0670 | 0·085 | 20 | 0·0352 | 0·086 |
| 25 | 0·1028 | 0·085 | 60 | 0·0827 | 0·084 |
| 40 | 0·1419 | 0·081 | 90 | 0·1092 | 0·087 |
| 65 | 0·2006 | 0·085 | 128 | 0·1283 | 0·082 |
| 100 | 0·2508 | 0·084 | 180 | 0·1498 | 0·082 |
| 150 | 0·2944 | 0·082 | 300 | 0·1772 | 0·081 |
| 280 | 0·3558 | 0·085 | 420 | 0·1945 | 0·086 |
| 467 | 0·3894 | 0·085 | | | |
| Mittel: **0·0840**. | | | Mittel: **0·0842**. | | |
| Aus allen Versuchen bei 301·3°: Mittel: **0·0856**. | | | | | |
| B. Temperatur 277·5°. | | | | | |
| Reihe 15. | | | Reihe 16. | | |
| $a = 0·5637$ | $b = 0·2947$ | | $a = 0·2881$ | $b = 0·1517$ | |
| 120 | 0·0953 | 0·0163 | 120 | 0·0359 | 0·0156 |
| 240 | 0·1538 | 0·0160 | 240 | 0·0632 | 0·0161 |
| 360 | 0·1936 | 0·0160 | 360 | 0·0811 | 0·0156 |
| 480 | 0·2210 | 0·0160 | 480 | 0·0957 | 0·0156 |
| 600 | 0·2460 | 0·0158 | 840 | 0·1227 | 0·0158 |
| 900 | 0·2679 | 0·0166 | 1020 | 0·1308 | 0·0164 |
| 1200 | 0·2797 | 0·0169 | 1320 | 0·1389 | 0·0167 |
| 1440 | 0·2852 | 0·0176 | 1680 | 0·1442 | 0·0173 |
| Mittel: **0·0164** | | | Mittel: **0·0161** | | |
| Reihe 17. | | | Reihe 18. | | |
| $a = 0·3103$ | $b = 0·5064$ | | $a = 0·1552$ | $b = 0·2554$ | |
| 110 | 0·0612 | 0·0148 | 110 | 0·0236 | 0·0154 |
| 240 | 0·1283 | 0·0174 | 360 | 0·0628 | 0·0159 |
| 360 | 0·1588 | 0·0161 | 530 | 0·0796 | 0·0155 |
| 530 | 0·1927 | 0·0156 | 900 | 0·1057 | 0·0157 |
| 900 | 0·2401 | 0·0154 | 1270 | 0·1215 | 0·0158 |
| 1080 | 0·2478 | 0·0140 | 1680 | 0·1319 | 0·0158 |
| 1390 | 0·2683 | 0·0153 | 2170 | 0·1386 | 0·0148 |
| 1680 | 0·2844 | 0·0156 | | | |
| Mittel: **0·0155** | | | Mittel: **0·0155** | | |
| Aus allen Versuchen bei 277·5°: Mittel: **0·0159** | | | | | |

Tabelle 8, Fortsetzung 2.

C. Temperatur 251·4°.

Reihe 19. $a = 0{\cdot}5637$ $b = 0{\cdot}2947$ — Reihe 20. $a = 0{\cdot}2881$ $b = 0{\cdot}1517$

| $t$ | $x$ | $k$ | $t$ | $x$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 0·0230 | 0·0026 | 310 | 0·0176 | 0·0027 |
| 300 | 0·0418 | 0·0025 | 595 | 0·0298 | 0·0028 |
| 600 | 0·0831 | 0·0027 | 895 | 0·0416 | 0·0027 |
| 900 | 0·1076 | 0·0025 | 1195 | 0·0545 | 0·0026 |
| 1200 | 0·1353 | 0·0028 | 1675 | 0·0694 | 0·0026 |
| 1500 | 0·1605 | 0·0027 | 3600 | 0·1082 | 0·0026 |
| 1800 | 0·1773 | 0·0026 | 4500 | 0·1165 | 0·0026 |
| 2700 | 0·2181 | 0·0028 | | | |
| 3600 | 0·2437 | 0·0028 | | | |
| | Mittel: **0·00266** | | | Mittel: **0·00266** | |

Reihe 21. $a = 0{\cdot}3103$ $b = 0{\cdot}5064$ — Reihe 22. $a = 0{\cdot}1552$ $b = 0{\cdot}2554$

| $t$ | $x$ | $k$ | $t$ | $x$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 583 | 0·0613 | 0·0028 | 735·5 | 0·0270 | 0·0030 |
| 900 | 0·0832 | 0·0026 | 1320 | 0·0406 | 0·0025 |
| 1320 | 0·1188 | 0·0028 | 2010 | 0·0567 | 0·0022 |
| 2040 | 0·1472 | 0·0025 | 2940 | 0·0681 | 0·0022 |
| 2940 | 0·1754 | 0·0024 | 4200 | 0·0905 | 0·0024 |
| 3960 | 0·2103 | 0·0024 | 6000 | 0·1077 | 0·0025 |
| 6000 | 0·2475 | 0·0025 | 9000 | 0·1252 | 0·0025 |
| | | | 12000 | 0·1355 | 0·0025 |
| | Mittel: **0·00260** | | | Mittel: **0·00248** | |

Aus allen Versuchen bei 251·4°: Mittel **0·00260**.

D. Temperatur 225·7°.

Reihe 23. $a = 0{\cdot}5637$ $b = 0{\cdot}2947$

| $t$ | $x$ | $k$ |
|---|---|---|
| 840 | 0·0160 | 0·00032 |
| 1500 | 0·0273 | 0·00031 |
| 2280 | 0·0408 | 0·00032 |
| 3000 | 0·0516 | 0·00031 |
| 3720 | 0·0635 | 0·00032 |
| 4500 | 0·0732 | 0·00032 |
| 6600 | 0·1025 | 0·00032 |
| 9000 | 0·1404 | 0·00037 |
| | Mittel: **0·000324** | |

## Diskussion der Resultate.

Wie die Tabelle 8 erkennen lässt, erlaubt die benutzte Gleichung, die sämtlichen bei den verschiedenen Versuchstemperaturen ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen in sehr befriedigender Weise darzustellen.

Wir haben sie abgeleitet ohne jede Hypothese über ihre Gründe, und sie ist daher ein rein empirischer Ausdruck für die Ergebnisse der Versuche. Aber es ist sehr einladend zu versuchen, diese ungewöhnliche Form der Geschwindigkeitsgleichung in Einklang zu bringen mit van 't Hoffs Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Der eine ungewöhnliche Faktor derselben, die halbe Potenz, mit der die Bromkonzentration in die Reaktion eingeht, ist in der chemischen Kinetik nicht ohne Analogon: schon in einer Untersuchung von Ewan[1]) über die Oxydation von Schwefel, Phosphor und Aldehyd mit gasförmigem Sauerstoff hatte sich für den letztern die Quadratwurzel aus seiner Konzentration als das Massgebende ergeben, und die Deutung, die der Autor dieser Tatsache gab, war bekanntlich die, dass nicht die Sauerstoffmolekeln $O_2$ das wirklich Reagierende seien, sondern die aus diesen durch Dissociation gebildeten Atome $O$, deren Konzentration, dauerndes Dissociationsgleichgewicht vorausgesetzt, der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration des Sauerstoffs proportional sei[2]). Auch bei der Vereinigung von Wasserstoff mit dampfförmigem Schwefel[3]) geht für den letztern die Quadratwurzel aus seiner Konzentration in die Gleichung ein, und auch für diesen Fall ist eine ähnliche Deutung nicht unwahrscheinlich. Ihre Übertragung auf den vorliegenden Fall stösst auf keine Schwierigkeiten: eine messbare Dissociation des Broms ist bei wenig höhern Temperaturen von Perman und Atkinson[4]) nachgewiesen worden, die Wahrscheinlichkeit, dass zwischen Molekeln und Atomen das Gleichgewicht sich praktisch unendlich schnell einstellt, ist hier kaum zu bezweifeln, und so ist für den Vorgang $Br_2 \rightleftarrows 2Br$ dauernd:

$$\frac{C_{Br}^2}{C_{Br_2}} = K, \quad \text{und:} \quad C_{Br} = K C_{Br_2}^{1/2},$$

und da die Dissociation minimal ist, und deswegen die Konzentration von $Br_2$ von der Gesamtkonzentration des Broms nicht merklich verschieden ist, $C_{Br} = K C_{Br_2 \text{ gesamt}}^{1/2}$.

Der zeitverbrauchende Vorgang wäre dann:

$$H_2 + Br = H_2Br,$$

dem mit praktisch unendlich grosser Geschwindigkeit ein Zerfall dieses, natürlich unfassbaren, Zwischenprodukts folgen würde nach:

$$H_2Br = HBr + H, \; 2H = H_2.$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 315 (1895).

[2]) Ganz Analoges fand jüngst Schenck bei der Oxydation von Phosphortrioxyd: Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1518 (1906).

[3]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **29**, 315 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **33**, 215 (1900).

Die halbe Potenz, mit der das Brom in die Gleichung eingeht, steht daher nicht ganz vereinzelt da und lässt sich, wenn auch in ziemlich hypothetischer Weise, mit unsern sonstigen Kenntnissen über die Gesetze der Reaktionskinetik in Einklang bringen. Viel schwieriger ist es, das Gleiche für die Verzögerung durch Bromwasserstoff durchzuführen. Hier ist zunächst festzustellen, dass sie zweifellos zustande kommt durch einen spezifischen Einfluss, den der Bromwasserstoff auf das Brom ausübt. In unserer Gleichung hat das die Verzögerung vertretende Glied die Form $x/b-x$. An sich hätte ebensowohl $x/a-x$ benutzt werden können, aber schon aus der Tatsache, dass die verwendete Gleichung für alle Reihen mit $a > b$, $a = b$ und $a < b$ verwendbar sein musste, macht es nötig, dass nur einer der beiden Ausdrücke brauchbar sein kann, und dass der verwendete $x/b-x$ der richtige ist, ergibt sich daraus, dass mit ihm die Gleichung das gesamte experimentelle Material befriedigt. Das kann man aber auch noch anschaulicher erkennen, wenn man zwei Versuche, den einen mit $a > b$, den andern mit $a < b$ vergleicht, etwa die Reihen 1 und 3 (Tabelle 8, Seite 181).

Die Änderungen, welche $x/a-x$, $x/b-x$ und $k_{1^1/_2}$ bei ihnen von der ersten bis zur letzten Messung erleiden, geben folgendes Bild.

Tabelle 9.

Reihe 1. $a = 0.5637$ $b = 0.2947$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ = | 14·5 | 24·5 | 34·5 | 49·5 | 79·5 | 99·5 | 124·5 | 149·5 |
| $x$ = | 0·0669 | 0·0985 | 0·1262 | 0·1644 | 0·2093 | 0·2306 | 0·2502 | 0·2619 |
| $\frac{x}{a-x}$ = | 0·1347 | 0·2116 | 0·2892 | 0·4117 | 0·5905 | 0·6624 | 0·7980 | 0·8678 |
| $\frac{x}{b-x}$ = | 0·2937 | 0·5026 | 0·7487 | 1·262 | 2·450 | 3·442 | 5·620 | 7·525 |
| $k_{1^1/_2}$ = | 0·0171 | 0·0160 | 0·0155 | 0·0156 | 0·0143 | 0·0137 | 0·0130 | 0·0119 |

Reihe 3. $a = 0.3103$ $b = 0.5064$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ = | 35 | 55 | 80 | 102 | 125 | 155 | 196 |
| $x$ = | 0·1031 | 0·1406 | 0·1752 | 0·1963 | 0·2179 | 0·2360 | 0·2533 |
| $\frac{x}{a-x}$ = | 0·4975 | 0·8283 | 1·297 | 1·722 | 2·358 | 3·177 | 4·443 |
| $\frac{x}{b-x}$ = | 0·2557 | 0·3842 | 0·5289 | 0·6331 | 0·7553 | 0·8728 | 1·008 |
| $k_{1^1/_2}$ = | 0·0172 | 0·0168 | 0·0164 | 0·0158 | 0·0160 | 0·0157 | 0·0149 |

Dem starken Steigen von $x/b-x$ in Reihe 1 entspricht ein starkes Fallen von $k_{1^1/_2}$, einer starken Zunahme von $x/a-x$ in Reihe 3 ergibt uns eine sehr mässige Abnahme von $k_{1^1/_2}$, kurz, es ist sicher, dass die

hemmende Wirkung, die der Bromwasserstoff ausübt, in einer Schädigung der Wirksamkeit des Broms besteht, nicht der des Wasserstoffs.

Eine solche Herabsetzung der wirksamen Masse des Broms erscheint nun auf den ersten Blick sehr leicht verständlich. Wir kennen in wässeriger Lösung die Verbindung $HBr_3$, bzw. das Ion $Br_3'$. Machen wir die Annahme, dass Brom und Bromwasserstoff auch im Gaszustande zu ähnlichen Verbindungen zusammentreten können, etwa zu $HBr_x$, so würde durch den Bromwasserstoff ein Teil des Broms gebunden werden und so für die Vereinigung mit Wasserstoff nicht in Betracht kommen. Aber eine derartige Verbindung müsste sich durch eine Zunahme der Dampfdichte bemerkbar machen, und daher ist diese Annahme leicht experimentell zu prüfen. Die Prüfung entschied in negativem Sinne. Brom und Bromwasserstoff wurden in etwa äquivalentem Verhältnis gemischt, auf 301·3° erwärmt und durch Öffnen und wieder Zuschmelzen des einen, besonders langen Stiels der sie enthaltenden Kugel auf Atmosphärendruck gebracht. Ihre Konzentration ergab sich zu 0·4756 Molen in 22·42 Litern, aus Druck und Temperatur berechnet wurden 0·4721. Eine geringe Kontraktion ist also zu bemerken, aber sie liegt nicht viel über den Fehlergrenzen und würde nur eine Verzögerung von 0·4% auf Grund der oben gemachten Annahme erklären können, während die unter diesen Verhältnissen beobachtete Verzögerung etwa 10% beträgt.

Eine chemische Bindung des Broms durch den gebildeten Bromwasserstoff findet daher nicht statt, und sie kann nicht für die durch ihn ausgeübte Hemmung verantwortlich gemacht werden. Unsere Beobachtungen erwecken daher fast den Eindruck, als sei die bei Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichungen gemachte Voraussetzung, dass die Produkte der Reaktion keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit ausüben, im vorliegenden Falle sicher und vielleicht sogar allgemein nicht aufrecht zu erhalten. In der Tat ist vor einiger Zeit von Bodländer[1]) ein solches Bedenken gegen die gebräuchlichen Gleichungen der Gaskinetik geltend gemacht werden. Er sagt bei der Besprechung der Geschwindigkeit der Bildung der Kontaktschwefelsäure, bei der er sowohl wie Bodenstein starke Hemmung der Reaktion durch die gebildete Schwefelsäure beobachtet hatte, dass diese Hemmung, als eine Beschränkung der Diffusion der reagierenden Gase zum Katalysator hin, nichts Überraschendes habe. Er fährt dann fort: „Auch wenn kein besonderer Katalysator vorhanden ist, und auch die Gefässwand nicht ka-

[1]) Z. f. Elektroch. **9**, 559 (1903).

talytisch wirkt, was bei Gasreaktionen selten der Fall sein wird, müsste in Gasen der Reaktionsverlauf ein anderer sein als in Lösungen. Die Häufigkeit der Zusammenstösse wird hier nicht nur durch ihre mittlere Entfernung bedingt, sondern auch durch die Menge und Art der an der Reaktion nicht beteiligten Stoffe und der Reaktionsprodukte, da diese die Diffusion nicht nur vom und zum Katalysator, sondern auch im freien Gasraum hemmen."

Ohne vorläufig in eine Kritik der Zulässigkeit dieser Anschauung einzutreten, wollen wir sie auf unsern Fall anwenden, der ein durchaus zutreffendes Beispiel für sie zu sein scheint. Wir können auch hier das Experiment zu Rate ziehen: Wenn dieser Grund der Hemmung der wahre ist, so muss nicht nur Bromwasserstoff dieselbe zeigen, sondern jedes fremde Gas, und die einzige spezielle Bedingung, die es etwa erfüllen müsste, wäre die, dass seine Dichte nicht gar zu gering wäre, damit es hinreichend diffusionshemmend — im Sinne der skizzierten Anschauung — wirken könnte. Dabei darf es natürlich nicht mit den Ausgangsstoffen unserer Reaktion oder mit Bromwasserstoff reagieren, und das ist eine Bedingung, die nur recht wenige Gase erfüllen. Durch besondere Messungen fanden wir, dass in den in Betracht kommenden Zeiten Tetrachlorkohlenstoff diese Anforderung erfüllt, von Joddampf ist dasselbe bekannt, ebenso von Wasser und Luft. Diese vier Stoffe haben wir — ausser Bromwasserstoff — geprüft und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt:

Jod hemmt die Reaktion ausserordentlich stark, noch viel mehr als Bromwasserstoff. Die Tabelle 10 enthält die Versuche, und zwar unter $t$ die Zeit, $x$ den Grad der Umsetzung, $J$ die Jodkonzentration (Mole $J_2$ in 22·42 Litern), $t'$ die Zeit, die ohne Jodzusatz zum gleichen Umsatz nötig gewesen wäre, und schliesslich das Verhältnis $t/t'$ als Mass für die Verzögerung.

Tabelle 10.

| $t$ | $x$ | $J$ | $t'$ | $t/t'$ |
|---|---|---|---|---|
| | Versuch 1. | $a = 0·481$ | $b = 0·378$ | |
| 100 | 0·0801 | 1·11 | 18·5 | 5·4 |
| 100 | 0·0957 | 1·01 | 24 | 4·2 |
| | Versuch 2. | $a = 0·342$ | $b = 0·268$ | |
| 40 | 0·0261 | 1·03 | 8 | 5·0 |
| 95 | 0·0586 | 0·51 | 20 | 4·7 |
| 95 | 0·0411 | 1·14 | 13 | 7·4 |
| 95 | 0·0261 | 2·36 | 8 | 12·0 |

Es muss nun allerdings bemerkt werden, dass die Frage, ob Jod als ein fremdes Gas betrachtet werden darf, nicht in aller Strenge entschieden werden kann, da es ja die Verbindung $JBr$ zu bilden vermag. Aber die Stabilität der letztern ist eine mässige: beim Siedepunkt (184°) ist ihr Zerfall schon erheblich, und bei 300° dürfte er ziemlich vollständig sein. Leider lässt sich diese Vermutung durch Dampfdichtemessungen nicht prüfen — da der Zerfall ohne Volumenänderung stattfindet —, und eine vielleicht zum Ziele führende kolorimetrische Untersuchung erschien uns zu unsicher und umständlich, vor allem in Anbetracht der mit den übrigen Zusätzen erhaltenen Resultate, die selbst wenn man das Ergebnis der Jodversuche ausschaltet, ein hinreichend klares Bild der Verhältnisse geben.

Alle Zusätze ausser Bromwasserstoff und Jod ergaben nämlich keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit Tetrachlorkohlenstoff erhielten wir die Zahlen der Tabelle 11, mit Wasserdampf — dessen Einflusslosigkeit bei Anwendung kleinerer Mengen schon festgestellt worden war (Seite 175) — die von Tabelle 12 und mit Luft schliesslich Ergebnisse, die diesen völlig analog waren.

Tabelle 11.

$a = b = 0{\cdot}450$

| $t$ | $CCl_4$ | $x$ |
|---|---|---|
| 25 | 0 | 0·0982 |
| 25 | 0 | 0·0989 |
| 25 | 0·69 | 0·0986 |
| 25 | 0·64 | 0·0920 |
| 25 | 0·40 | 0·0974 |

Tabelle 12.

$a = b = 0{\cdot}450$

| $t$ | $H_2O$ | $x$ |
|---|---|---|
| 25 | 0 | 0·0982 |
| 25 | 0 | 0·0989 |
| 25 | 2·53 | 0·0987 |
| 25 | 2·46 | 0·0962 |

Stellen wir die Resultate dieser Messungen zusammen, so ergibt sich die folgende Tabelle:

Tabelle 13.

| Fremdes Gas | Mol.-Gew. | Verzögerung |
|---|---|---|
| $J_2$ | 254 | sehr stark |
| $CCl_4$ | 154 | 0 |
| $HBr$ | 81 | stark |
| Luft | ca. 30 | 0 |
| $H_2O$ | 18 | 0 |

aus der mit Sicherheit folgt, dass es nicht eine Eigenschaft fremder schwerer Gase im allgemeinen ist, die Reaktion zu verzögern, sondern dass diese Eigenschaft in ganz spezifischer Weise dem Bromwasserstoff — und dem Jod — zukommt.

Daraus ergibt sich, dass jedenfalls im vorliegenden Falle die oben erwähnte Anschauung von Bodländer nicht zutrifft, dass die Produkte

der Reaktion nicht in ihrer Eigenschaft als irgend welche fremden Gase ihre hemmende Wirkung entfalten — dann müssten sie eben diese mit den andern untersuchten Stoffen teilen —, sondern dass die Wirksamkeit des Bromwasserstoffs eine durchaus spezifische ist. Es lässt sich aber auch allgemein leicht zeigen, dass diese Vorstellung nicht korrekt ist: bei homogenen Gasreaktionen kommen Diffusionsvorgänge über mehr als molekulare Strecken überhaupt nicht in Betracht — denn sie würden ja ein nicht homogenes System voraussetzen —; deshalb kann eine Verzögerung einer Reaktion zwischen zwei Gasen durch die Gegenwart eines dritten nur dann stattfinden, wenn durch diese die Zahl der Zusammenstösse der Molekeln der beiden Gase vermindert würde. Dies ist aber nicht der Fall, solange die Voraussetzung der kinetischen Gastheorie erfüllt ist, dass die Molekeln dem Gesamtraum gegenüber ausdehnungslose Punkte sind. Solange wir uns also in Gebieten von Druck und Temperatur befinden, wo wir die gewöhnlichen Gasgesetze noch anwenden können, solange dürfen fremde Gase als solche die Geschwindigkeit der Gasreaktionen nicht beeinflussen, und bei höhern Konzentrationen erst werden mit den Abweichungen von den Gasgesetzen und in deren Grössenordnung derartige Reaktionshemmungen zu erwarten sein.

Es mag übrigens erwähnt werden, dass ja diese Frage schon vor längerer Zeit experimentell behandelt worden ist: Cohen[1]) hat gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der Arsenwasserstoff zerfällt, durch die Gegenwart von Wasserstoff oder Stickstoff nicht beeinflusst wird. Aber diese — klassische — Reaktion gehört ja heute nicht mehr in das Gebiet der Vorgänge im homogenen System, und ausserdem könnte gegen die dort benutzten Zusätze eingewandt werden, dass sie zufällig zwei Gase mit sehr geringer Dichte darstellen und daher nicht besonders geeignet waren für den angestrebten Vergleich.

Chemische Gründe, die die Hemmung durch Bromwasserstoff bewirken könnten, sind also nicht aufzufinden, und physikalische ebensowenig, die sich aus den allgemeinen Gesetzen ableiten liessen. Es bleibt daher streng genommen nichts weiter übrig, als diesen Widerstand des Bromwasserstoffs gegen seine eigene Bildung, diesen ausgesprochenen Fall von **negativer Autokatalyse im homogenen System**, einfach zu registrieren. Doch mag es gestattet sein, noch eine Vermutung zu äussern, die allerdings noch ohne jeden Beleg ist: es ist nicht fernliegend, einen Zusammenhang zu suchen zwischen der Form, mit der

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 483 (1898).

das Brom in die Reaktionsgleichung eingeht, und dieser Hemmung durch Bromwasserstoff. Ist die erste wirklich die Folge davon, dass Brom zu einem kleinen Betrage in seine Atome gespalten ist, und dass diese der reagierende Stoff sind, so ist es denkbar, dass der Grad dieser Dissociation beeinflusst wird durch die Anwesenheit von Bromwasserstoff, dass der Zerfall des Broms in einer bromwasserstofffreien Atmosphäre stärker sei als im Medium Bromwasserstoff. Diese Vermutung stellt allerdings an Stelle eines Rätsels nur ein anderes, aber sie würde, wenn sie zutrifft, doch die beiden Abnormitäten des untersuchten Vorgangs in Konnex miteinander setzen, und dieser ist experimentell zu prüfen: Bromdampf dissociiert schon bei Temperaturen, die wir heute ganz gut handhaben können, ein erneutes Studium dieses Zerfalls ist auch an sich interessant, und so hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn cand. Kühne dasselbe in Angriff genommen, um, wenn möglich, auch für die Aufklärung der Abnormitäten der vorliegenden Reaktion Material zu gewinnen.

Es ist nun noch auf einen Gegenstand hinzuweisen, für dessen Besprechung das Material bereits in der Tabelle 8 (Seite 181 ff.) gegeben ist: auf den Temperaturkoeffizienten des Vorgangs. Stellen wir die dort mitgeteilten Werte für $k$ für die verschiedenen Temperaturen zusammen, und berechnen wir aus ihnen in der üblichen Weise den Temperaturkoeffizienten für 10° Temperaturerhöhung, so erhalten wir die Tabelle 14.

Tabelle 14.

| $T$ | $k$ | $T_1 - T_2$ | $k_{T_1} / k_{T_2}$ | $k_{T+10} / k_T$ |
|---|---|---|---|---|
| 301·3° | 0·0856 | | | |
| | | 23·8° | 5·38 | 2·03 |
| 277·5° | 0·0159 | | | |
| | | 26·1° | 6·11 | 2·00 |
| 251·4° | 0·00260 | | | |
| | | 25·7° | 8·00 | 2·25 |
| 224·7° | 0·000324 | | | |

Nun sind in unserm $k$ verschiedene andere Faktoren enthalten: die Konstante der Dissociation des Broms, in gewissem Grade auch die willkürlich gewählte Konstante $m$ unserer Gleichung. Man kann einen Temperaturkoeffizienten für die Reaktionsgeschwindigkeit aber auch unabhängig von jeder Formel erhalten, wenn man beachtet, dass das $k$ ja in allen Fällen umgekehrt proportional der Zeit ist, vorausgesetzt, dass in den verglichenen Messungen alles übrige — Anfangskonzentrationen, Grad der Umsetzung — übereinstimmen. Demgemäss wurden aus den Kurven der Reihen 1, 15, 19 und 23 der Tabelle 9 die zum Umsatz von je 20, 30, 40 und 50 % nötigen Zeiten interpoliert, und durch den Vergleich dieser Zeiten ein von jeder Berechnungsart völlig

freier Vergleich der Geschwindigkeit bei den verschiedenen Versuchstemperaturen erzielt, der übrigens mit dem der Tabelle 14 durchaus übereinstimmt. Tabelle 15 gibt die so erhaltenen Zahlen.

Tabelle 15.

| $T$ | $T_1 - T_2$ | $t_2 / t_1$ | $(t_2 / t_1)_{10^\circ}$ |
|---|---|---|---|
| 301·3° | | | |
| | 23·8° | 5·25 | 2·01 |
| 277·5° | | | |
| | 26·1° | 6·03 | 2·00 |
| 251·4° | | | |
| | 25·7° | 7·85 | 2·23 |
| 225·7° | | | |

Die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur ist daher ganz die gewöhnliche — vielleicht ist der Koeffizient ein wenig hoch in Anbetracht der ziemlich hohen Versuchstemperaturen, vielleicht steht das im Zusammenhang damit, dass er die Zunahme der Bromdissociation mit steigender Temperatur in sich schliesst —, aber es ist unnütz, darüber zu diskutieren, solange diese Fragen auf so schwachem experimentellen Boden stehen.

Ein Ergebnis der Untersuchung steht aber über jeder Diskussion; die Reaktion verläuft durchaus nicht nach dem einfachen Schema, das ihr nach der van 't Hoffschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten zukommt. Und aus dieser Tatsache folgt leider die andere, dass sie vollkommen ungeeignet ist, um die gesuchte Beziehung zwischen der Geschwindigkeit und der freien Energie bei der Bildung der analogen Halogenwasserstoffe aufzufinden. Beim Jodwasserstoff findet die Vereinigung statt nach:

$$H_2 + J_2 = 2HJ,\ dx/dt = k.C_{H_2}.C_{J_2},$$

also ganz im Sinne der erwähnten Theorie. Hier haben wir die anscheinend vollkommen analoge Reaktion $H_2 + Br_2 = 2HBr$, aber die Geschwindigkeitsgleichung ist eine gänzlich andere und lässt durchaus keinen Schluss zu auf die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten, welche einer nach dem Schema $dx/dt = k.C_{H_2}.C_{Br_2}$ verlaufenden Umsetzung entsprechen würde. Mag daher die vorliegende Untersuchung in der äusserst saubern Reproduzierbarkeit des Vorgangs, in dem ungewöhnlichen Bilde des Reaktionsverlaufs, in dem Auftreten einer ausgesprochenen negativen Autokatalyse im homogenen System genug Interessantes erbracht haben, den Zweck, zu dem sie angestellt wurde, hat sie leider nicht erreichen können.

Die Ergebnisse der Untersuchung mögen kurz zusammengefasst werden:

1. Zur Auffindung eines Zusammenhangs zwischen freier Energie und Reaktionsgeschwindigkeit bei analogen Reaktionen wurde nach Erledigung der erforderlichen Messungen für Jodwasserstoff die Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen untersucht.

2. Die Reaktion vollzog sich bei Temperaturen von 200—300° mit bequem messbarer Geschwindigkeit, sie war sehr gut reproduzierbar und frei von Störungen durch Gefässwände, Spuren fremder Gase usw.

3. Die Geschwindigkeit des Umsetzung entsprach nicht der erwarteten Gleichung der zweiten Ordnung, sondern einer erheblich komplizierteren, in der der Wasserstoff mit der ersten Potenz seiner Konzentration, das Brom mit der Quadratwurzel aus der seinigen auftreten, ausserdem aber noch ein Faktor, welcher der durch den gebildeten Bromwasserstoff hervorgerufenen starken Verzögerung — negative Autokatalyse — Rechnung trägt.

4. Diese Hemmung ist eine Wirkung des Bromwasserstoffs auf das Brom, und zwar eine durchaus spezifische, da andere Stoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Wasser, Luft, ohne jeden Einfluss sind, während anderseits Jod den Bromwasserstoff in seiner Wirkung noch übertrifft.

5. Der Grund dieser Hemmung durch Bromwasserstoff ist nicht in chemischen Vorgängen zu suchen (eine Verbindung, etwa $HBr_x$, tritt nicht auf). Einfache physikalische Ursachen für sie sind auch nicht aufzufinden, so dass über ihr Wesen nur eine sehr unsichere Vermutung geäussert werden kann.

6. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist der normale, vielleicht ein wenig grösser als gewöhnlich.

7. Weil die einfache Geschwindigkeitsgleichung den Vorgang durchaus nicht darstellt, ist eine Verwendung der Messungen für den unter 1 erwähnten Zweck unmöglich.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

# Über Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsmittelgemischen: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton.

(Sechste Veröffentlichung.)

Von

**Harry C. Jones, Eugene C. Bingham und Leroi McMaster**[1].

(Mit 50 Figuren im Text.)

Es wurden bereits fünf Abhandlungen über das Verhalten gewisser Elektrolyte in gemischten Lösungsmitteln veröffentlicht[2]. In dieser, der sechsten Arbeit, sollen die wichtigsten der von Bingham und Mc Master gefundenen Ergebnisse mitgeteilt werden.

## I. Abschnitt.

Arbeit von **Bingham.**

### Apparat.

a. Leitfähigkeit.

Es wurde die Kohlrauschsche Methodik zur Leitfähigkeitsbestimmung mit Wheatstonescher Brücke, telephonischer Einstellung und Induktionsapparat benutzt. Genauer, als auf Zehntelprozente zu arbeiten, machte Schwierigkeiten. Der Brückendraht bestand aus Manganin und wurde vor Beginn der Messungen kalibriert. Die Widerstandsspulen wurden geeicht und auf 0·04 % genau befunden.

Um mit Aceton ohne Misserfolge arbeiten zu können, mussten Zellen besonderer Art konstruiert werden, damit man Gummi oder

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28,** 329 (1902). — Jones und Carroll, Amer. Chem. Journ. **32,** 321 (1904). — Jones und Bingham, Amer. Chem. Journ. **34,** 481 (1905). — Jones und McMaster, Amer. Chem. Journ. **36,** (1906).

Wachs[1]), die sich in den Lösungen gelöst haben würden, fernhalten konnte. Die Zellen (Fig. 1) waren aus Hartglas und hatten eingeschliffene Stopfen. Die Glasrohre, an denen die Elektroden sich befanden, waren in die obere und untere Wand des hohlen Glasstopfens eingeschmolzen. Der Abstand zwischen den beiden Elektroden war so ein für allemal unabänderlich festgelegt.

Das Bad für 0° wurde bereitet, indem ein grosses Batterieglas mit reinem, feingestossenem und mit Wasser angefeuchtetem Eis gefüllt wurde. Dies Gefäss war in einem Eimer aus Papiermaché untergebracht, worauf der ringförmige Zwischenraum noch mit gestossenem Eis ausgefüllt wurde. Auf diese Weise isoliert, hielt sich das Bad für eine viel längere Zeit brauchbar, wie nach den üblichen Methoden. Das Bad für 25° besass die übliche Form. Der Rührer wurde durch einen Heissluftmotor betrieben. Zum Regulieren wurde der Ostwaldsche Regulator benutzt. Die Thermometer waren in Zehntelgrade geteilt. Sie wurden vor Beginn der Messungen abgelesen. Büretten und Gefässe wurden sorgfältigst geeicht.

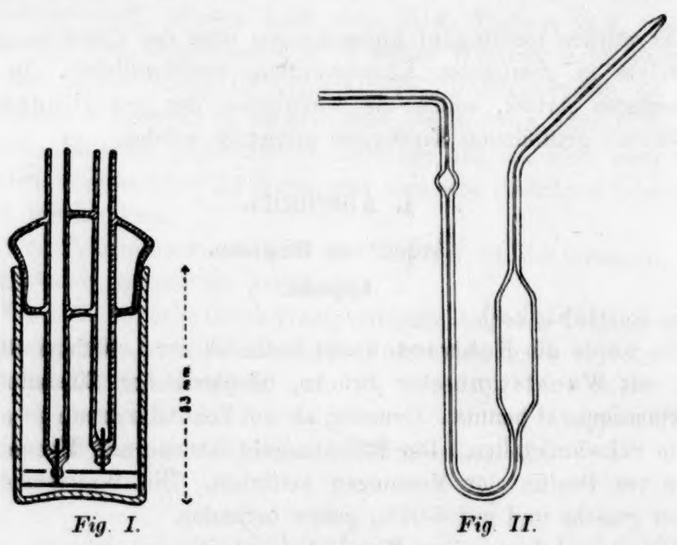


*Fig. I.* *Fig. II.*

b. Innere Reibung.

Der Apparat zur Messung der innern Reibung hatte die von Ostwald angegebene Form. Es wurde ein bestimmtes Volumen der zu messenden Flüssigkeit in den Apparat gebracht. Die Flüssigkeit wurde durch Luftdruck genau bis zu der über der Erweiterung befindlichen

[1]) Jones und Lindsay, loc. cit.

Marke gehoben. Die hierzu verwendete Luft wurde mit Schwefelsäure getrocknet.

Der Druck wurde mittels eines Mohrschen Quetschhahnes an einem dickwandigen Gummischlauch entlassen. Bei dieser Anordnung stimmten die Ablesungen auf 0·2 Sekunde überein. Es war wesentlich, der Flüssigkeit genügend Zeit zu lassen, aus dem über der obern Marke befindlichen Rohr abzufliessen, da sich sonst in der obern Kapillare ein Tropfen bilden kann, der das Eintreten der Luft verhindert und so einen grossen Fehler bedingt.

Für den 0°-Thermostaten war ein mit angefeuchtetem, sehr fein gestossenem Eise gefülltes Batterieglas verwendet worden. Das Eis wurde so oft erneuert, als es zum Konstanthalten der Temperatur nötig war. Für das 25°-Bad wurde ein fünfliteriges Becherglas benutzt. Das Bad wurde mit einem Heissluftmotor gerührt, wobei, wie bei der Leitfähigkeitsmethode, die Temperatur innerhalb eines Zehntelgrades auf 25° konstant blieb. Die Zimmertemperatur wurde nach Möglichkeit auch auf dieser Höhe gehalten.

Wir sind Herrn Arthur C. Macy zu Dank verpflichtet, weil er uns eine sehr genaue Waltham-Rennuhr leihweise überliess, an der noch $^2/_{10}$ Sekunden abzulesen waren.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei 0°, die zur Berechnung der innern Reibung erforderlich ist, konstruierten wir ein Pyknometer, das der grossen Ausdehnung der Alkohole und des Acetons Rechnung trug und dabei Verdampfungsverluste ausschloss.

### Darstellung der Lösungen.

Bei der Herstellung der Lösungen wurden *n* ccm Aceton auf 100 ccm aufgefüllt, als *n* %ige Mischung von Aceton bezeichnet. Da Aceton besonders einen grossen Ausdehnungskoeffizienten hat, war es nötig, immer dieselbe Temperatur (20°) einzuhalten. Das Aceton oder der Alkohol wurde vor Herstellung der Mischung immer erst auf diese Temperatur gebracht. Beim Mischen von Aceton mit Wasser treten Zusammenziehung und Erwärmung auf, so dass das Gemisch vor dem Auffüllen zur Marke erst auf die richtige Temperatur zu bringen war.

Die Ausgangslösung wurde bereitet, indem in einem Messkolben die benötigte Menge des Salzes genau abgewogen und das Lösungsmittelgemisch zugefügt wurde. Da jedoch — besonders bei Calciumnitrat — sich hierbei von neuem Wärme entwickelte, wurde die Lösung vor dem Auffüllen zur Marke wiederum auf die Normaltemperatur gebracht.

Aus dieser Ausgangslösung wurden die andern Lösungen durch

sukzessives Verdünnen bereitet. Wenn nötig, wurde auch eine neue verdünntere Ausgangslösung hergestellt und diese sukzessive verdünnt.

### Wasser.

Das Wasser wurde nach der Methodik von Jones und Mackay gereinigt. Seine Leitfähigkeit war $1.10^{-6}$ bei 0°.

### Methylalkohol.

Der benutzte Methylalkohol war die reinste, im Handel erhältliche Sorte. Er wurde mit gebranntem Kalk einen Tag lang gekocht, überdestilliert und lange Zeit über wasserfreiem Kupfersulfat stehen gelassen. Unmittelbar vor der Verwendung wurde er von neuem destilliert, wobei ein Linnemannscher Fraktionieraufsatz Verwendung fand. Gegen die Aufnahme von Feuchtigkeit waren besondere Vorkehrungen getroffen worden. Die ersten und letzten Anteile des Destillats wurden verworfen. Man erhielt so eine bei 66° siedende Flüssigkeit, deren Leitfähigkeit im Mittel $2.10^{-6}$ bei 25° war.

### Äthylalkohol.

Der verwandte Äthylalkohol war der beste, der im Handel aufzutreiben war. Er wurde in gleicher Weise wie der Methylalkohol gereinigt. Seine Leitfähigkeit betrug im Mittel $2.10^{-6}$ bei 25°.

### Aceton.

Das Aceton wurde über geschmolzenem Chlorcalcium wochenlang getrocknet und mit dem oben genannten Fraktionieraufsatz abdestilliert. Seine Leitfähigkeit betrug $0{\cdot}6.10^{-6}$.

## Leitfähigkeitsbestimmungen.

Bei allen Leitfähigkeitsbestimmungen wurden zum mindesten drei verschiedene Widerstände benutzt. Die angegebenen Werte sind die so gefundenen Mittel. Wenn aber die Ablesungen nicht innerhalb 0·1 % übereinstimmten, wurden sie meist wiederholt. Die Zellkonstanten wurden häufig nachgeprüft. Waren die Zellen ausser Gebrauch, wurden sie nicht mit der Lösung in Berührung gelassen, noch nach Austrocknen mit Alkohol und Äther leer aufbewahrt. Es wurde gefunden, dass im ersten Falle kleine Mengen Salz langsam absorbiert wurden, während im zweiten durch die Einwirkung des Platins auf den Alkohol oder Äther in Gegenwart von Luft sich Essigsäure bildete. Wenn sie nicht gerade in Gebrauch waren, wurden die Zellen mit reinem, destilliertem Wasser gefüllt.

Die Zellkonstanten wurden mittels einer $^1/_{50}$- und einer $^1/_{500}$-norm. Lösung von Chlorkalium bestimmt. Die Leitfähigkeit der ersten wurde zu 129·7 bei 25° bestimmt. Der Wert für die letztere wurde mehrere Male an verschiedenen Zellen bestimmt. Das so gefundene Mittel stimmt gut mit den interpolierten Werten anderer Beobachter überein:

Tabelle 1.

Leitfähigkeit von $^1/_{500}$-norm. Kaliumchloridlösung bei 25°.

| | |
|---|---|
| Beobachteter Wert, für die Leitfähigkeit des Wassers korrigiert | 136·5 |
| Entsprechender, von Jones und West[1]) gefundener Wert | 135·5 |
| Berechneter Wert, nach Kohlrausch[2]) | 136·94 |
| Interpolierter Wert, nach Ostwald[3]) | 138·7 |

Die Temperaturkoeffizienten wurden durch Dividieren der Leitfähigkeitszunahme pro Grad durch die Leitfähigkeit der niedrigern Temperatur gewonnen.

## Lithiumnitrat.

Das bei dieser Arbeit benutzte Lithiumnitrat war ein Kahlbaumsches Präparat. Merkbare Verunreinigungen waren nicht nachzuweisen. Es wurde im Luftbade bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann im Exsikkator aufbewahrt. Das Trocknen wurde jedesmal wiederholt, wenn das Salz der Luft ausgesetzt worden war.

Tabelle 2.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Methylalkohol bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 31·17 | 43·05 | 0·0152 |
| 10 | 37·62 | 51·31 | 0·0145 |
| 25 | 43·40 | 60·49 | 0·0158 |
| 50 | 48·31 | 67·2 | 0·0157 |
| 100 | 52·0 | 72·6 | 0·0155 |
| 200 | 55·1 | 76·8 | 0·0147 |
| 400 | 56·8 | 80·0 | 0·0172 |
| 800 | 59·6 | 83·7 | 0·0162 |
| 1200 | 60·8 | 85·3 | 0·0160 |
| 1600 | 61·9 | 86·7 | 0·0160 |

Tabelle 3.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 25% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 33·50 | 44·27 | 0·0128 |
| 10 | 40·78 | 53·85 | 0·0128 |

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 34, 357 (1905).

[2]) Leitvermögen der Elektrolyten.

[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) S. 732.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 25 | 48·36 | 64·63 | 0·0134 |
| 50 | 54·29 | 72·8 | 0·0136 |
| 100 | 58·9 | 79·8 | 0·0148 |
| 200 | 63·6 | 85·9 | 0·0140 |
| 400 | 66·2 | 90·6 | 0·0147 |
| 800 | 69·8 | 95·7 | 0·0148 |
| 1200 | 71·0 | 97·7 | 0·0150 |
| 1600 | 73·1 | 99·8 | 0·0146 |

Tabelle 4.

**Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einer Mischung von 50% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 32·79 | 41·26 | 0·0103 |
| 10 | 41·11 | 51·68 | 0·0100 |
| 25 | 51·38 | 65·39 | 0·0109 |
| 50 | 58·82 | 75·42 | 0·0113 |
| 100 | 65·2 | 84·8 | 0·0120 |
| 200 | 69·6 | 93·2 | 0·0135 |
| 400 | 75·2 | 99·2 | 0·0128 |
| 800 | 80·0 | 105·3 | 0·0127 |
| 1200 | 83·3 | 109·6 | 0·0126 |
| 1600 | 86·8 | 112·2 | 0·0117 |

Tabelle 5.

**Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 25·53 | 29·98 | 0·00703 |
| 10 | 34·06 | 39·45 | 0·0158 |
| 25 | 45·86 | 53·69 | 0·00683 |
| 50 | 55·50 | 66·30 | 0·0078 |
| 100 | 65·2 | 78·4 | 0·0081 |
| 200 | 74·8 | 92·2 | 0·0093 |
| 400 | 82·6 | 103·0 | 0·0099 |
| 800 | 90·0 | 113·3 | 0·0103 |
| 1200 | 94·4 | 119·0 | 0·0104 |
| 1600 | 96·6 | 123·6 | 0·0112 |

Tabelle 6.

**Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Aceton bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 7·78 | 9·25 | 0·00755 |
| 10 | 9·67 | 10·87 | 0·00493 |
| 25 | 11·35 | 12·86 | 0·00532 |
| 50 | 14·07 | 15·64 | 0·00447 |
| 100 | 18·1 | 19·5 | 0·00310 |

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 23·8 | 25·3 | 0·00252 |
| 400 | 30·6 | 32·4 | 0·00232 |
| 800 | 43·4 | 45·5 | 0·00193 |
| 1200 | 48·7 | 52·5 | 0·00311 |
| 1600 | 55·3 | 59·8 | 0·00325 |

## Tabelle 7.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 31·17 | 33·50 | 32·79 | 25·53 | 7·78 |
| 10 | 37·62 | 40·78 | 41·11 | 34·06 | 9·67 |
| 25 | 43·40 | 48·36 | 51·38 | 45·86 | 11·35 |
| 50 | 48·31 | 54·29 | 58·82 | 55·50 | 14·07 |
| 100 | 52·0 | 58·9 | 65·2 | 65·2 | 18·1 |
| 200 | 55·1 | 63·6 | 69·6 | 74·8 | 23·8 |
| 400 | 56·8 | 66·2 | 75·2 | 82·6 | 30·6 |
| 800 | 59·6 | 69·8 | 80·0 | 90·0 | 43·4 |
| 1200 | 60·0 | 71·0 | 83·3 | 94·4 | 48·7 |
| 1600 | 61·9 | 73·1 | 86·8 | 96·6 | 55·3 |

## Tabelle 8.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 25°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 43·05 | 44·27 | 41·26 | 29·98 | 9·25 |
| 10 | 51·31 | 53·85 | 51·68 | 39·45 | 10·87 |
| 25 | 60·49 | 64·63 | 65·39 | 53·69 | 12·86 |
| 50 | 67·2 | 72·8 | 75·42 | 66·30 | 15·64 |
| 100 | 72·6 | 79·8 | 84·8 | 78·4 | 19·5 |
| 200 | 76·8 | 85·9 | 93·2 | 92·2 | 25·3 |
| 400 | 80·0 | 90·6 | 99·2 | 103·0 | 32·4 |
| 800 | 83·7 | 95·7 | 105·3 | 113·3 | 45·5 |
| 1200 | 85·3 | 97·7 | 109·6 | 119·0 | 52·5 |
| 1600 | 86·7 | 99·8 | 112·2 | 123·6 | 59·8 |

## Tabelle 9.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol von 0 bis 25°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·0152 | 0·0129 | 0·0103 | 0·00703 | 0·00755 |
| 10 | 0·0145 | 0·0128 | 0·0100 | 0·00158 | 0·00493 |
| 25 | 0·0158 | 0·0134 | 0·0109 | 0·00683 | 0·00532 |
| 50 | 0·0157 | 0·0136 | 0·0113 | 0·0078 | 0·00447 |
| 100 | 0·0155 | 0·0148 | 0·0120 | 0·0081 | 0·00310 |
| 200 | 0·0147 | 0·0140 | 0·0135 | 0·0093 | 0·00252 |
| 400 | 0·0172 | 0·0147 | 0·0128 | 0·0099 | 0·00232 |

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 800 | 0.0162 | 0.0148 | 0.0127 | 0.0103 | 0.00192 |
| 1200 | 0.0160 | 0.0150 | 0.0126 | 0.0104 | 0.00311 |
| 1600 | 0.0160 | 0.0146 | 0.0117 | 0.0118 | 0.00325 |

Die Tabellen 2 und 9 (Fig. 3 und 4) zeigen, dass Lithiumnitrat in Gemischen von Methylalkohol und Aceton ein deutliches Maximum der Leitfähigkeit aufweist.

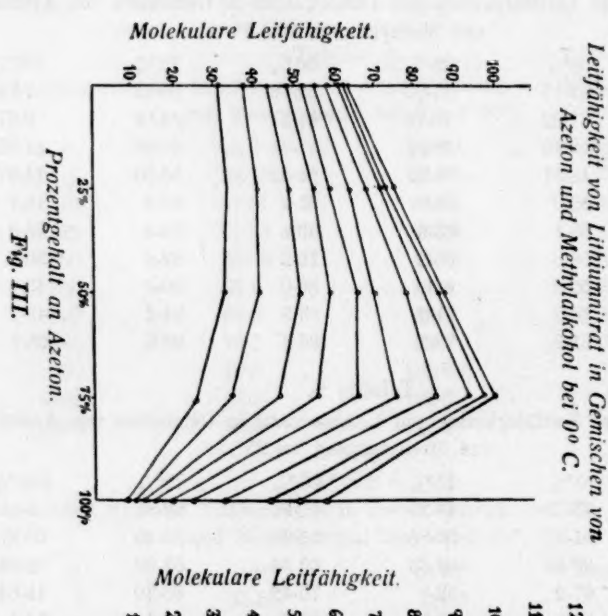



Fig. III.

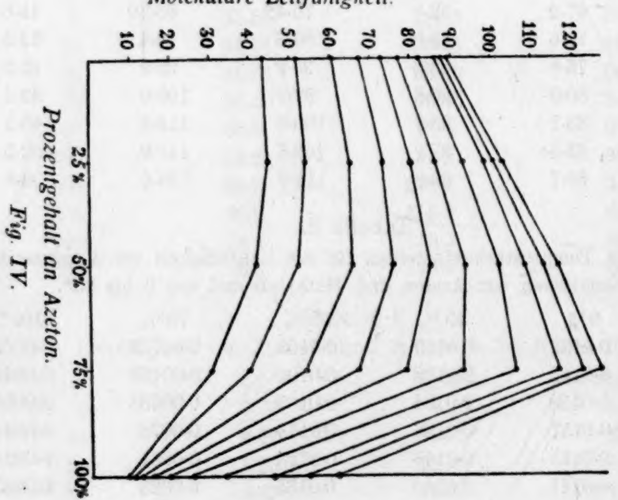



Fig. IV.

Bei hohen Konzentrationen ist das Maximum ziemlich scharf. Bei grösserer Verdünnung erscheint das Maximum in der 75%igen Mischung und noch darunter. Es sei auch noch darauf hingewiesen, dass bei verdünnten Lösungen die Zunahme der Leitfähigkeit bis hinauf zu der 75%igen Mischung dem Acetongehalt direkt proportional ist. Das Maximum wird durch Erhöhen der Temperatur vergrössert.

Diese Punkte sind in der Figur deutlich zu erkennen. In allen Fällen stellen die Kurven die molekularen Leitfähigkeiten bei den sukzessiven Verdünnungen dar.

Tabelle 10.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 9·14 | 14·65 | 0·0241 |
| 10 | 10·75 | 17·17 | 0·0238 |
| 25 | 13·55 | 21·71 | 0·0240 |
| 50 | 15·54 | 24·9 | 0·0241 |
| 100 | 16·9 | 27·6 | 0·0251 |
| 200 | 18·4 | 30·3 | 0·0260 |
| 400 | 19·1 | 32·1 | 0·0271 |
| 800 | 20·3 | 34·1 | 0·0251 |
| 1200 | 20·0 | 34·4 | 0·0288 |
| 1600 | 21·7 | 35·4 | 0·0252 |

Tabelle 11.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 25% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 12·5 | 18·6 | 0·0195 |
| 10 | 15·9 | 22·9 | 0·0176 |
| 25 | 20·2 | 29·2 | 0·0178 |
| 50 | 23·1 | 33·9 | 0·0187 |
| 100 | 26·0 | 38·4 | 0·0191 |
| 200 | 29·0 | 43·2 | 0·0196 |
| 400 | 31·2 | 46·6 | 0·0198 |
| 800 | 33·0 | 50·3 | 0·0210 |
| 1200 | 34·6 | 51·8 | 0·0222 |
| 1600 | 35·1 | 54·5 | 0·0220 |

Tabelle 12.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 50% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 15·2 | 19·7 | 0·0142 |
| 10 | 19·6 | 25·4 | 0·0119 |
| 25 | 26·1 | 33·8 | 0·0118 |

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 50 | 30·9 | 40·4 | 0·0123 |
| 100 | 35·7 | 47·6 | 0·0133 |
| 200 | 40·4 | 54·8 | 0·0142 |
| 400 | 44·4 | 61·3 | 0·0152 |
| 800 | 47·4 | 67·0 | 0·0165 |
| 1200 | 49·4 | 69·6 | 0·0164 |
| 1600 | 50·7 | 71·9 | 0·0167 |

## Tabelle 13.

**Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 14·1 | 16·9 | 0·00795 |
| 10 | 19·3 | 22·5 | 0·0066 |
| 25 | 27·2 | 31·3 | 0·0060 |
| 50 | 34·3 | 39·7 | 0·0063 |
| 100 | 41·7 | 49·6 | 0·0074 |
| 200 | 50·2 | 60·1 | 0·0079 |
| 400 | 54·2 | 70·8 | 0·0122 |
| 800 | 64·9 | 80·9 | 0·0098 |
| 1200 | 69·5 | 86·5 | 0·0098 |
| 1600 | 70·6 | 91·7 | 0·0119 |

## Tabelle 14.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 9·14 | 12·5 | 15·2 | 14·1 | 7·78 |
| 10 | 10·75 | 15·9 | 19·6 | 19·3 | 9·67 |
| 25 | 13·55 | 20·2 | 26·1 | 27·2 | 11·35 |
| 50 | 15·54 | 23·1 | 30·9 | 34·3 | 14·07 |
| 100 | 16·9 | 26·0 | 35·7 | 41·7 | 18·1 |
| 200 | 18·4 | 29·0 | 40·4 | 50·2 | 23·8 |
| 400 | 19·1 | 31·2 | 44·4 | 54·2 | 30·6 |
| 800 | 20·3 | 33·0 | 47·4 | 64·9 | 43·4 |
| 1200 | 20·0 | 34·6 | 49·4 | 69·5 | 48·7 |
| 1600 | 21·7 | 35·1 | 50·7 | 70·6 | 55·3 |

## Tabelle 15.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 25°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 14·65 | 18·6 | 19·7 | 16·9 | 9·25 |
| 10 | 17·17 | 22·9 | 25·4 | 22·5 | 10·87 |
| 25 | 21·71 | 29·2 | 33·8 | 31·3 | 12·86 |
| 50 | 24·90 | 33·9 | 40·4 | 39·7 | 15·64 |
| 100 | 27·60 | 38·4 | 47·6 | 49·6 | 19·5 |

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 30·3 | 43·2 | 54·8 | 60·1 | 25·3 |
| 400 | 32·1 | 46·6 | 61·3 | 70·8 | 32·4 |
| 800 | 34·1 | 50·3 | 67·0 | 80·9 | 45·5 |
| 1200 | 34·4 | 51·8 | 69·6 | 86·5 | 52·5 |
| 1600 | 35·4 | 54·5 | 71·9 | 91·7 | 59·8 |

## Tabelle 16.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·0241 | 0·0195 | 0·0142 | 0·00795 | 0·00755 |
| 10 | 0·0238 | 0·0176 | 0·0119 | 0·0066 | 0·00493 |
| 25 | 0·0240 | 0·0178 | 0·0118 | 0·0060 | 0·00532 |
| 50 | 0·0241 | 0·0187 | 0·0123 | 0·0063 | 0·00477 |
| 100 | 0·0251 | 0·0191 | 0·0133 | 0·0074 | 0·00310 |
| 200 | 0·0260 | 0·0196 | 0·0142 | 0·0079 | 0·00252 |
| 400 | 0·0271 | 0·0198 | 0·0152 | 0·0122 | 0·00232 |
| 800 | 0·0251 | 0·0210 | 0·0165 | 0·00985 | 0·00192 |
| 1200 | 0·0288 | 0·0222 | 0·0164 | 0·0098 | 0·00311 |
| 1600 | 0·0252 | 0·0220 | 0·0167 | 0·0119 | 0·00325 |

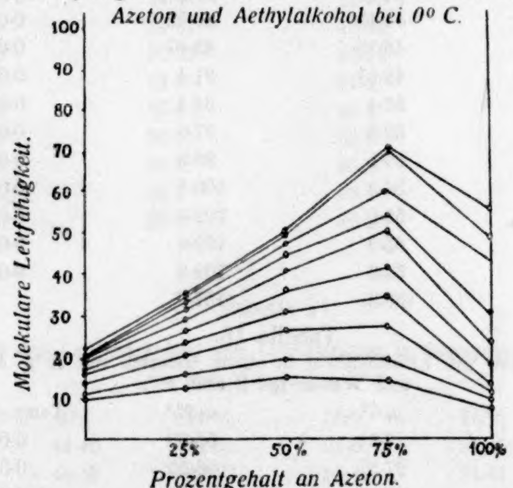



*Fig. V.*

Die Tabellen 10 bis 16 (Fig. 5 und 6) zeigen die gleichen Charakteristika für Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol, wie sie für das gleiche Salz an Gemischen von Aceton und Methylalkohol beobachtet wurden, doch findet sich bei diesen Kurven kein so wohl ausgeprägtes Maximum.

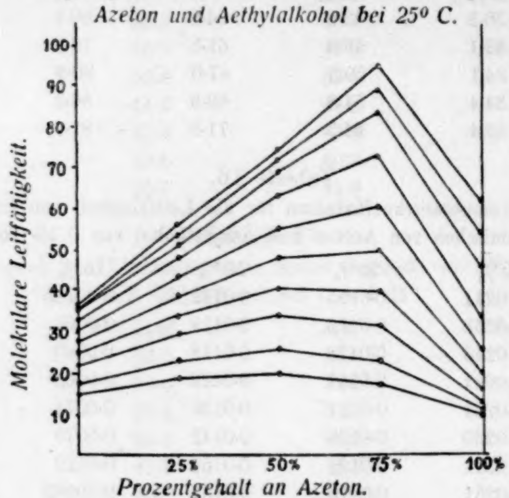



Fig. VI.

Tabelle 17.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 44·45 | 80·72 | 0·0323 |
| 10 | 46·39 | 83·87 | 0·0323 |
| 25 | 49·57 | 91·4 | 0·0334 |
| 50 | 51·4 | 94·4 | 0·0334 |
| 100 | 52·5 | 97·0 | 0·0340 |
| 200 | 53·1 | 98·8 | 0·0342 |
| 400 | 54·3 | 100·8 | 0·0341 |
| 800 | 55·0 | 102·0 | 0·0340 |
| 1200 | 55·9 | 102·6 | 0·0332 |
| 1600 | 56·3 | 102·8 | 0·0330 |
| | (58·3) | (107·0) | |

Tabelle 18.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 25% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 27·31 | 55·69 | 0·0415 |
| 10 | 27·37 | 56·35 | 0·0421 |
| 25 | 30·32 | 62·76 | 0·0427 |
| 50 | 31·50 | 65·3 | 0·0430 |
| 100 | 32·8 | 70·5 | 0·0460 |
| 200 | 34·1 | 72·5 | 0·0450 |
| 400 | 34·6 | 76·0 | 0·048 |
| 800 | 37·6 | 77·8 | 0·043 |
| 1200 | 39·0 | 80·7 | 0·0425 |
| 1600 | 40·0 | 83·1 | 0·0430 |

Tabelle 19.

**Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 50% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 21·81 | 43·37 | 0·0394 |
| 10 | 23·48 | 47·84 | 0·0415 |
| 25 | 24.90 | 51·33 | 0·0425 |
| 50 | 26·26 | 54·4 | 0·0427 |
| 100 | 27·2 | 57·3 | 0·0442 |
| 200 | 29·1 | 60·0 | 0·0425 |
| 400 | 28·8 | 60·0 | 0·0433 |
| 800 | 29·9 | 62·7 | 0·0440 |
| 1200 | 31·6 | 65·9 | 0·0425 |
| 1600 | 32·3 | 67·5 | 0·0435 |

Tabelle 20.

**Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 21·25 | 36·78 | 0·0292 |
| 10 | 24·41 | 42·65 | 0·0298 |
| 25 | 27·64 | 48·92 | 0·0308 |
| 50 | 30·25 | 54·14 | 0·0316 |
| 100 | 31·8 | 57·4 | 0·0322 |
| 200 | 33·5 | 61·4 | 0·0333 |
| 400 | 35·1 | 63·6 | 0·0325 |
| 800 | 36·7 | 66·3 | 0·0322 |
| 1200 | 38·1 | 68·6 | 0·0320 |
| 1600 | 37·8 | 69·1 | 0·0331 |

Tabelle 21.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 44·45 | 27·31 | 21·81 | 21·25 | 7·78 |
| 10 | 46·39 | 27·37 | 23·48 | 24·41 | 9·67 |
| 25 | 49·57 | 30·32 | 24·90 | 27·64 | 11·35 |
| 50 | 51·4 | 31·50 | 26·26 | 30·25 | 14·07 |
| 100 | 52·5 | 32·8 | 27·2 | 31·8 | 18·1 |
| 200 | 54·8 | 34·1 | 29·1 | 33·5 | 23·8 |
| 400 | 54·3 | 34·6 | 28·8 | 35·1 | 30·6 |
| 800 | 55·0 | 37·6 | 29·9 | 36·7 | 43·4 |
| 1200 | 55·9 | 39·0 | 31·6 | 38·1 | 48·7 |
| 1600 | 56·3 | 40·0 | 32·3 | 37·8 | 55·3 |

## Tabelle 22.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser bei 25°.**

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 80·72 | 55·69 | 43·37 | 36·78 | 9·25 |
| 10 | 83·87 | 56·35 | 47·84 | 42·65 | 10·87 |
| 25 | 91·4 | 62·74 | 51·33 | 48·92 | 12·86 |
| 50 | 94·4 | 65·3 | 54·4 | 54·14 | 15·64 |
| 100 | 97·0 | 70·5 | 57·3 | 57·4 | 19·5 |
| 200 | 98·8 | 72·5 | 60·0 | 61·4 | 25·3 |
| 400 | 100·8 | 76·0 | 60·0 | 63·6 | 32·4 |
| 800 | 102·0 | 77·8 | 62·7 | 66·3 | 45·5 |
| 1200 | 102·6 | 80·7 | 65·9 | 68·6 | 52·5 |
| 1600 | 102·8 | 83·1 | 67·5 | 69·1 | 59·8 |

## Tabelle 23.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser von 0 bis 25°.**

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·0323 | 0·0415 | 0·0394 | 0·0292 | 0·00755 |
| 10 | 0·0323 | 0·0423 | 0·0415 | 0·0298 | 0·00493 |
| 25 | 0·0334 | 0·0427 | 0·0425 | 0·0308 | 0·00532 |
| 50 | 0·0334 | 0·0430 | 0·0427 | 0·0316 | 0·00447 |
| 100 | 0·0340 | 0·0460 | 0·0442 | 0·0322 | 0·00310 |
| 200 | 0·0342 | 0·0450 | 0·0425 | 0·0333 | 0·00252 |
| 400 | 0·0341 | 0·048 | 0·0433 | 0·0325 | 0·00232 |
| 800 | 0·0340 | 0·043 | 0·0440 | 0·0322 | 0·00192 |
| 1200 | 0·0332 | 0·0425 | 0·0425 | 0·0320 | 0·00311 |
| 1600 | 0·0330 | 0·0430 | 0·0435 | 0·0331 | 0·00325 |

*Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Gemischen von Azeton und Wasser bei 0° C.*

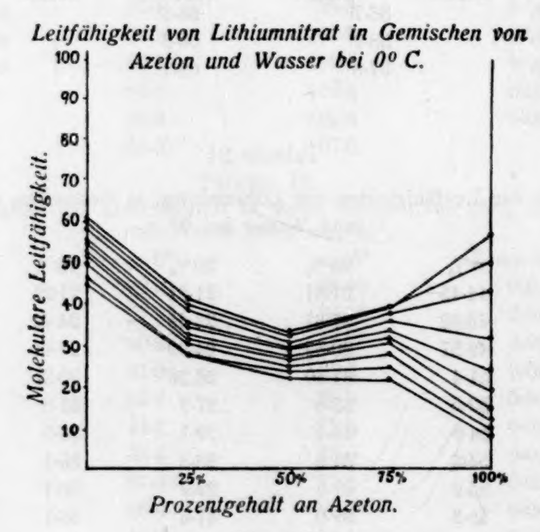



*Fig. VII.*

Die Tabellen 17 bis 23 zeigen für Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser bei niedern Temperaturen und hoher Verdünnung das bekannte, unter ähnlichen Umständen bei Gemischen der Alkohole mit Wasser auftretende Minimum. Es besteht jedoch in diesem Falle ausserdem die Tendenz zu einem Maximum, was in den meisten der Kurven einen Wendepunkt entstehen lässt. Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Kurven zwischen der 75 %igen Mischung und dem reinen Aceton stark divergieren. Dies scheint anzuzeigen, dass geringe Mengen Wasser die Dissociation sehr vergrössern.

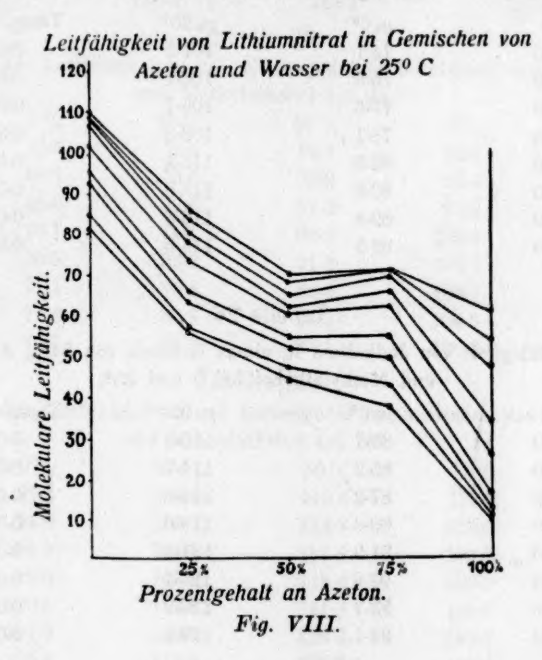


*Fig. VIII.*

## Kaliumjodid.

Das Salz gab keine Reaktion auf die Gegenwart von Jodat, wie auch die Flammenprobe keine Unreinigkeit erkennen liess. Es wurde bei 100 bis 110° getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt. In Aceton gelöst, gab das Salz nur eine ganz schwache Färbung.

Tabelle 24.

**Leitfähigkeit von Jodkalium in Methylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 65·7 | 91·4 | 0·0156 |
| 300 | 68·1 | 94·6 | 0·0156 |
| 400 | 68·8 | 96·3 | 0·0159 |

| $v$ | $\mu_v 0^{\circ}$ | $\mu_v 25^{\circ}$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 600 | 70·1 | 99·0 | 0·0165 |
| 800 | 70·6 | 100·5 | 0·0169 |
| 1000 | 71·1 | 101·9 | 0·0174 |
| 1200 | 71·4 | 102·4 | 0·0174 |
| 1600 | 71·7 | 103·3 | 0·0176 |

## Tabelle 25.

**Leitfähigkeit von Jodkalium in einem Gemisch von 25 % Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^{\circ}$ | $\mu_v 25^{\circ}$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 74·1 | 101·5 | 0·0148 |
| 300 | 75·6 | 103·7 | 0·0151 |
| 400 | 77·6 | 106·1 | 0·0147 |
| 600 | 78·1 | 108·8 | 0·0157 |
| 800 | 82·3 | 113·4 | 0·0151 |
| 1000 | 80·8 | 113·8 | 0·0163 |
| 1200 | 82·8 | 113·8 | 0·0149 |
| 1600 | 83·9 | 116·5 | 0·0155 |

## Tabelle 26.

**Leitfähigkeit von Jodkalium in einem Gemisch von 50 % Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^{\circ}$ | $\mu_v 25^{\circ}$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 82·7 | 110·3 | 0·0133 |
| 300 | 85·2 | 114·7 | 0·0139 |
| 400 | 87·2 | 114·8 | 0·0127 |
| 600 | 89·6 | 118·6 | 0·0129 |
| 800 | 91·9 | 121·8 | 0·0130 |
| 1000 | 93·6 | 123·1 | 0·0126 |
| 1200 | 93·7 | 126·2 | 0·0139 |
| 1600 | 94·1 | 129·2 | 0·0149 |

## Tabelle 27.

**Leitfähigkeit von Kaliumjodid in einem Gemisch von 75 % Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^{\circ}$ | $\mu_v 25^{\circ}$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 93·1 | 117·0 | 0·0103 |
| 300 | 95·6 | 123·0 | 0·0115 |
| 400 | 97·8 | 124·3 | 0·0108 |
| 600 | 100·4 | 129·0 | 0·0110 |
| 800 | 104·1 | 131·8 | 0·0106 |
| 1000 | 103·7 | 132·7 | 0·0120 |
| 1200 | 104·3 | 135·7 | 0·0118 |
| 1600 | 106·5 | 137·7 | 0·0117 |

Tabelle 28.

Leitfähigkeit von Kaliumjodid in Aceton bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 100·4 | 118·0 | 0·00701 |
| 300 | 105·8 | 126·2 | 0·00772 |
| 400 | 108·9 | 128·7 | 0·00730 |
| 600 | 112·3 | 134·1 | 0·00775 |
| 800 | 116·2 | 138·6 | 0·00772 |
| 1000 | 118·4 | 141·6 | 0·00785 |
| 1200 | 118·2 | 140·3 | 0·00750 |
| 1600 | 120·0 | 141·1 | 0·00704 |

Tabelle 29.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 65·7 | 74·1 | 82·7 | 93·1 | 100·4 |
| 300 | 68·1 | 75·6 | 85·2 | 95·6 | 105·8 |
| 400 | 68·8 | 77·6 | 87·2 | 97·8 | 108·9 |
| 600 | 70·1 | 78·1 | 89·6 | 100·4 | 112·3 |
| 800 | 70·6 | 82·3 | 91·9 | 104·1 | 116·2 |
| 1000 | 71·1 | 80·8 | 93·6 | 103·7 | 118·4 |
| 1200 | 71·4 | 82·8 | 93·7 | 104·3 | 118·2 |
| 1600 | 71·7 | 83·9 | 94·1 | 106·5 | 120·0 |

Tabelle 30.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 91·4 | 101·5 | 110·3 | 117·0 | 118·0 |
| 300 | 94·6 | 103·7 | 114·7 | 123·0 | 126·2 |
| 400 | 96·3 | 106·1 | 114·8 | 124·3 | 128·7 |
| 600 | 99·0 | 108·8 | 118·6 | 129·0 | 134·1 |
| 800 | 100·5 | 113·4 | 121·8 | 131·8 | 138·6 |
| 1000 | 101·9 | 113·8 | 123·1 | 132·7 | 141·6 |
| 1200 | 102·4 | 113·8 | 126·2 | 135·7 | 140·3 |
| 1600 | 103·3 | 116·5 | 129·2 | 137·7 | 141·1 |

Tabelle 31.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 0·0156 | 0·0148 | 0·0133 | 0·0103 | 0·00701 |
| 300 | 0·0156 | 0·0151 | 0·0139 | 0·0115 | 0·00772 |
| 400 | 0·0159 | 0·0147 | 0·0127 | 0·0108 | 0·00730 |
| 600 | 0·0165 | 0·0157 | 0·0129 | 0·0110 | 0·00775 |
| 800 | 0·0169 | 0·0151 | 0·0130 | 0·0106 | 0·00772 |
| 1000 | 0·0173 | 0·0163 | 0·0126 | 0·0120 | 0·00785 |
| 1200 | 0·0174 | 0·0149 | 0·0159 | 0·0118 | 0·00750 |
| 1600 | 0·0176 | 0·0155 | 0·0149 | 0·0117 | 0·00704 |

Die Tabellen 24—31 (Fig. 9 und 10), für Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol zeigen, dass die Leitfähigkeit fast genau der entspricht, die man nach dem Gesetze der Mittelwerte erwarten

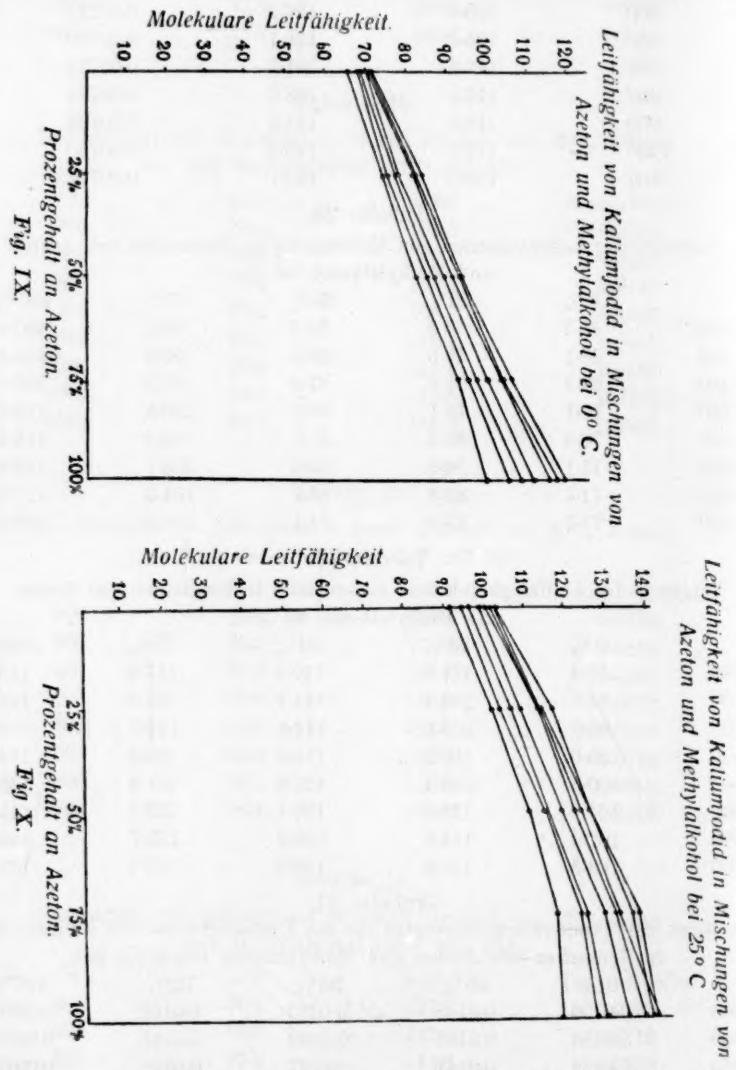



Fig. IX.

Fig X.

müsste. Bei der Erhöhung der Temperatur lässt sich jedoch eine geringe Neigung zu einem Maximum bemerken. In dieser Hinsicht ähneln diese Ergebnisse den für Lithiumnitrat gewonnenen Zahlen. Die Werte für die Leitfähigkeit von Kaliumjodid in reinem Wasser, in Äthyl- und Methylalkohol wurden der Arbeit von Jones und Lindsay entnommen.

## Tabelle 32.

Leitfähigkeit von Kaliumjodid in Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 22·0 | 34·6 | 0·0230 |
| 300 | 23·2 | 36·5 | 0·0241 |
| 400 | 23·8 | 37·3 | 0·0238 |
| 600 | 25·5 | 39·1 | 0·0212 |
| 800 | 26·2 | 39·9 | 0·0209 |
| 1000 | 27·3 | 41·2 | 0·0202 |
| 1200 | 27·9 | 41·8 | 0·0200 |
| 1600 | 28·6 | 42·8 | 0·0194 |

## Tabelle 33.

Leitfähigkeit und Kaliumjodid in einem Gemisch von 25% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 35·5 | 52·5 | 0·0192 |
| 300 | 36·4 | 54·2 | 0·0196 |
| 400 | 37·8 | 56·3 | 0·0196 |
| 600 | 38·8 | 58·0 | 0·0197 |
| 800 | 40·3 | 60·5 | 0·0200 |
| 1000 | 39·8 | 59·7 | 0·0200 |
| 1200 | 39·7 | 60·8 | 0·0212 |
| 1600 | 40·1 | 63·5 | 0·0232 |

## Tabelle 34.

Leitfähigkeit von Kaliumjodid in einem Gemisch von 50% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 52·2 | 71·4 | 0·0146 |
| 300 | 53·4 | 74·0 | 0·0155 |
| 400 | 56·1 | 76·8 | 0·0148 |
| 600 | 57·5 | 79·1 | 0·0150 |
| 800 | 59·5 | 82·6 | 0·0155 |
| 1000 | 59·7 | 82·9 | 0·0155 |
| 1200 | 59·8 | 82·9 | 0·0154 |
| 1600 | 61·3 | 85·4 | 0·0157 |

## Tabelle 35.

Leitfähigkeit von Kaliumjodid in einem Gemisch von 75% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $x$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 72·0 | 92·7 | 0·0115 |
| 300 | 75·3 | 97·5 | 0·0118 |
| 400 | 78·0 | 100·1 | 0·0113 |
| 600 | 79·5 | 102·4 | 0·0115 |
| 800 | 82·4 | 106·0 | 0·0114 |

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 1000 | 81·8 | 105·4 | 0·0115 |
| 1200 | 82·7 | 107·1 | 0·0118 |
| 1600 | 84·8 | 109·0 | 0·0114 |

Tabelle 36.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 22·0 | 35·5 | 52·2 | 72·0 | 100·4 |
| 300 | 23·2 | 36·4 | 53·4 | 75·3 | 105·8 |
| 400 | 23·8 | 37·8 | 56·1 | 78·0 | 108·9 |
| 600 | 25·5 | 38·8 | 57·5 | 79·5 | 112·3 |
| 800 | 26·2 | 40·3 | 59·5 | 82·4 | 116·2 |
| 1000 | 27·3 | 39·8 | 59·7 | 81·8 | 118·4 |
| 1200 | 27·9 | 39·7 | 59·8 | 82·7 | 118·2 |
| 1600 | 28·6 | 40·1 | 61·3 | 84·8 | 120·0 |

Tabelle 37.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 34·6 | 52·5 | 71·4 | 92·7 | 118·0 |
| 300 | 36·5 | 54·2 | 74·0 | 97·5 | 126·2 |
| 400 | 37·3 | 56·3 | 76·8 | 100·1 | 128·7 |
| 600 | 39·1 | 58·0 | 79·1 | 102·4 | 134·1 |
| 800 | 39·9 | 60·5 | 82·6 | 106·0 | 138·6 |
| 1000 | 41·2 | 59·7 | 82·9 | 105·4 | 141·6 |
| 1200 | 41·8 | 60·8 | 82·9 | 107·1 | 140·3 |
| 1600 | 42·8 | 63·5 | 85·4 | 109·0 | 141·1 |

Tabelle 38.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 0·0230 | 0·0192 | 0·0146 | 0·0115 | 0·00701 |
| 300 | 0·0241 | 0·0196 | 0·0155 | 0·0118 | 0·00772 |
| 400 | 0·0238 | 0·0196 | 0·0148 | 0·0113 | 0·00730 |
| 600 | 0·0212 | 0·0197 | 0·0150 | 0·0115 | 0·00775 |
| 800 | 0·0209 | 0·0200 | 0·0155 | 0·0114 | 0·00772 |
| 1000 | 0·0202 | 0·0200 | 0·0155 | 0·0115 | 0·00785 |
| 1200 | 0·0200 | 0·0212 | 0·0154 | 0·0118 | 0·00750 |
| 1600 | 0·0194 | 0·0232 | 0·0157 | 0·0114 | 0·00704 |

Die Tabellen 32—38 (Fig. 11 und 12) zeigen die gleichen Charakteristika für Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol, wie wir sie für dasselbe Salz in Gemischen von Aceton und Methyl-

alkohol beobachten konnten, doch ist die Tendenz zum Maximum weniger ausgeprägt. Tatsächlich besteht aber dort eine kleine Senkung in den

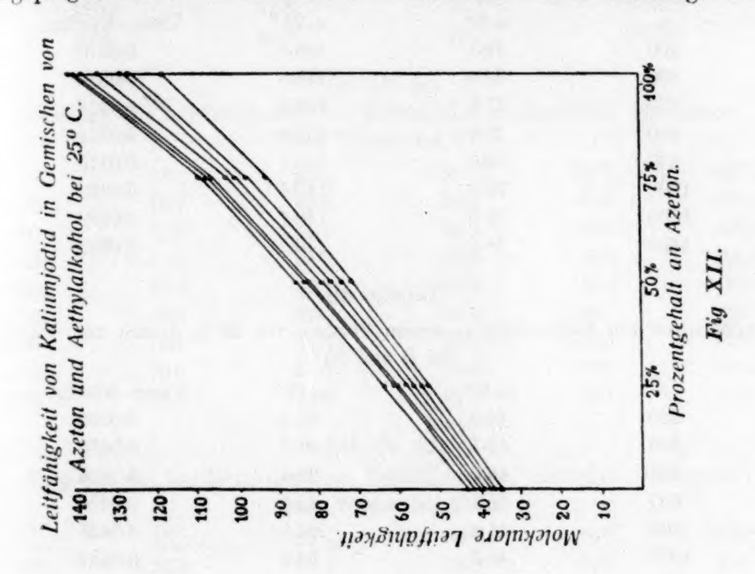



Fig XII.

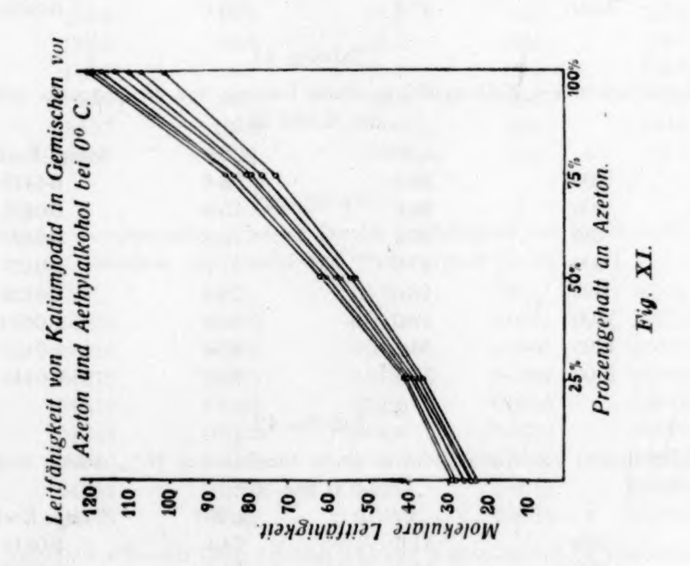



Fig. XI.

Kurven. Man wird bemerken, dass diese Feststellung fast identisch ist mit der, die für Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol galt.

Tabelle 39.

Leitfähigkeit von Kaliumjodid in Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 76·7 | 136·3 | 0·0310 |
| 300 | 77·2 | 138·3 | 0·0316 |
| 400 | 77·5 | 138·8 | 0·0318 |
| 600 | 78·0 | 139·8 | 0·0312 |
| 800 | 78·0 | 140·1 | 0·0318 |
| 1000 | 78·0 | 140·6 | 0·0320 |
| 1200 | 78·0 | 140·7 | 0·0322 |
| 1600 | 78·0 | 140·7 | 0·0322 |

Tabelle 40.

Leitfähigkeit von Kaliumjodid in einem Gemisch von 25% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 44·6 | 91·1 | 0·0392 |
| 300 | 44·7 | 92·7 | 0·0430 |
| 400 | 45·3 | 92·4 | 0·0416 |
| 600 | 46·1 | 95·6 | 0·0430 |
| 800 | 47·0 | 96·9 | 0·0425 |
| 1000 | 46·3 | 96·2 | 0·0432 |
| 1200 | 47·5 | 102·9 | 0·0485 |
| 1600 | 47·8 | 100·1 | 0·0438 |

Tabelle 41.

Leitfähigkeit von Kaliumjodid in einem Gemisch von 50% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 36·3 | 73·8 | 0·0413 |
| 300 | 36·8 | 75·9 | 0·0425 |
| 400 | 37·2 | 76·3 | 0·0420 |
| 600 | 37·6 | 77·7 | 0·0427 |
| 800 | 38·6 | 79·4 | 0·0423 |
| 1000 | 39·0 | 80·9 | 0·0430 |
| 1200 | 38·4 | 80·6 | 0·0439 |
| 1600 | 37·5 | 78·8 | 0·0440 |

Tabelle 42.

Leitfähigkeit von Kaliumjodid in einem Gemisch von 75% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 41·6 | 74·1 | 0·0311 |
| 300 | 41·9 | 74·1 | 0·0308 |
| 400 | 42·2 | 74·6 | 0·0304 |
| 600 | 42·8 | 75·4 | 0·0302 |
| 800 | 43·7 | 79·7 | 0·0330 |

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 1000 | 42·2 | 76·4 | 0·0320 |
| 1200 | 42·8 | 76·1 | 0·0310 |
| 1600 | 44·1 | 79·7 | 0·0321 |

Tabelle 43.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 76·7 | 44·6 | 36·3 | 41·6 | 100·4 |
| 300 | 77·2 | 44·7 | 36·8 | 41·9 | 105·8 |
| 400 | 77·5 | 45·3 | 37·2 | 42·2 | 108·9 |
| 600 | 78·0 | 46·1 | 37·6 | 42·8 | 112·3 |
| 800 | 78·0 | 47·0 | 38·6 | 43·7 | 116·2 |
| 1000 | 78·0 | 46·3 | 39·0 | 42·4 | 118·4 |
| 1200 | 78·0 | 47·5 | 38·4 | 42·8 | 118·2 |
| 1600 | 78·0 | 47·8 | 37·5 | 44·1 | 120·0 |

Tabelle 44.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 136·3 | 91·1 | 73·8 | 74·1 | 118·0 |
| 300 | 138·3 | 92·7 | 75·9 | 74·1 | 126·2 |
| 400 | 138·8 | 92·4 | 76·3 | 74·6 | 128·7 |
| 600 | 139·8 | 95·6 | 77·7 | 75·4 | 134·1 |
| 800 | 140·1 | 96·9 | 79·4 | 79·7 | 138·6 |
| 1000 | 140·6 | 96·2 | 80·9 | 76·4 | 141·6 |
| 1200 | 140·7 | 102·9 | 80·6 | 76·1 | 140·3 |
| 1600 | 140·7 | 100·1 | 78·8 | 79·7 | 141·1 |

Tabelle 45.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Wasser von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 0·0310 | 0·0392 | 0·0413 | 0·0311 | 0·00701 |
| 300 | 0·0316 | 0·0430 | 0·0425 | 0·0308 | 0·00772 |
| 400 | 0·0318 | 0·0416 | 0·0420 | 0·0304 | 0·00730 |
| 600 | 0·0312 | 0·0430 | 0·0427 | 0·0302 | 0·00775 |
| 800 | 0·0318 | 0·0425 | 0·0423 | 0·0330 | 0·00772 |
| 1000 | 0·0320 | 0·0432 | 0·0430 | 0·0320 | 0·00785 |
| 1200 | 0·0322 | 0·0485 | 0·0439 | 0·0310 | 0·00750 |
| 1600 | 0·0322 | 0·0438 | 0·0440 | 0·0321 | 0·00704 |

Die Tabellen 39—45 (Fig. 13 und 14) für Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Wasser zeigen deutlich ein Minimum der molekularen Leitfähigkeit. Hier besteht keinerlei Tendenz zu einem Maximum. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Divergenz zwischen den Kurven

für die 75%ige Mischung und für reines Aceton nur klein ist. Das Salz ist folglich in allen Mischungen bei allen Verdünnungen weitgehend dissociiert.

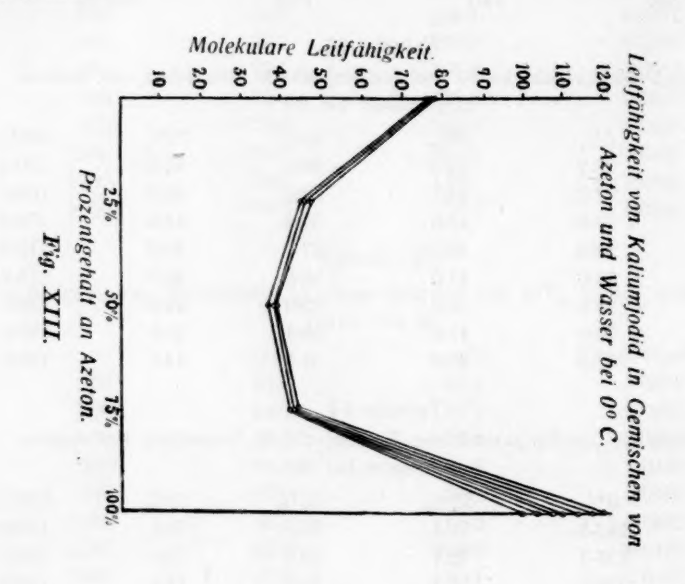



*Fig. XIII.*

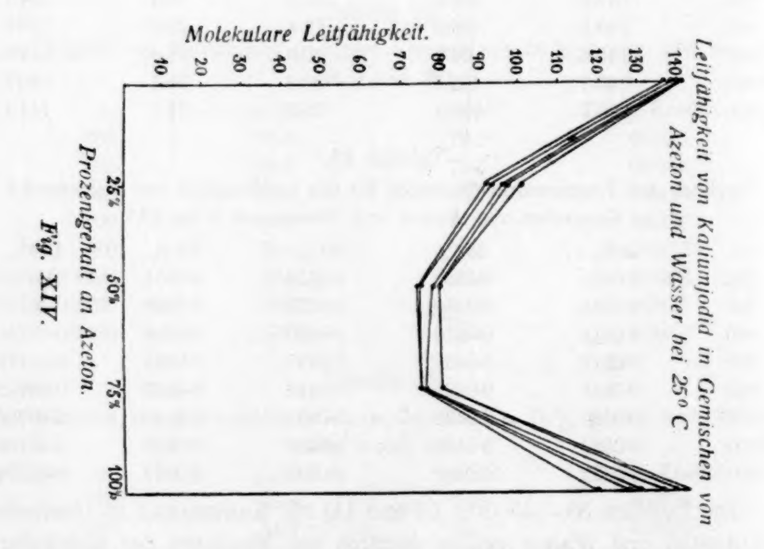



*Fig. XIV.*

Es schien hier ratsam, Lösungen von Kaliumjodid in verschiedenen Gemischen zu benutzen. Lösungen von Natriumjodid in Aceton waren

bereits von Carrara[1]), Dutoit und Friderich[2]) und Jones[3]) untersucht worden. Es wurde aber bemerkt, dass die Lösung eine intensive Färbung zeigte, deren Intensität von der Dauer des Stehens abhängig war. Weiter wurde gleichzeitig eine geringe Menge eines Niederschlags abgesetzt. Nach dem Verdampfen blieb der Rückstand noch gefärbt. Die konzentriertesten Lösungen von Natriumjodid in Aceton zeigten mit Stärkelösung die Reaktion auf Jod, während die verdünntern Lösungen, auch wenn sie etwas gefärbt waren, diese nicht ergaben. Es wurde dann so viel freies Jod zu Aceton gefügt, bis die gleiche Färbung erreicht war. Auch diese Lösung ergab, mit Stärke geprüft, keine Reaktion auf Jod. Leider erlaubte die Zeit es nicht, diesen interessanten Punkt weiter zu untersuchen.

## Calciumnitrat.

Das zur Verwendung gelangte Calciumnitrat war ein wasserfreies Präparat von Kahlbaum. Es wurde mehrere Tage lang auf 140° erhitzt, bis das Gewicht konstant blieb. Sodann wurde es jedesmal, nachdem es der Luft ausgesetzt gewesen war, wieder einige Zeit bei 140° getrocknet. So enthielt das Salz kein Calciumoxyd und liess durch die Flammenprobe keine Verunreinigung erkennen.

Tabelle 46.

Leitfähigkeit von Calciumnitrat in Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 0° (*Carroll*) | $\mu_v$ 25° | $\mu_v$ 25° (*Carroll*) | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 14·33 | | 19·67 | | 0·0149 |
| 10 | 18·98 | | 25·38 | | 0·0135 |
| 16 | | | | 32·79 | |
| 25 | 27·66 | | 36·77 | | 0·0131 |
| 32 | | 31·30 | | 41·88 | 0·0135 |
| 50 | 34·6 | | 45·7 | | 0·0128 |
| 64 | | 37·27 | | 50·79 | 0·0145 |
| 100 | 42·2 | | 55·9 | | 0·0130 |
| 128 | | 46·66 | | 60·52 | 0·0119 |
| 200 | 49·9 | | 65·4 | | 0·0124 |
| 256 | | 55·17 | | 73·98 | 0·0136 |
| 400 | 58·2 | | 75·6 | | 0·0120 |
| 800 | 65·7 | | 86·6 | | 0·0127 |
| 1200 | 74·4 | | 95·0 | | 0·0111 |
| 1600 | 77·2 | | 98·2 | | 0·0109 |

[1]) Gazz. chim. Ital. 27, I, 207 (1897).
[2]) Bull. Soc. Chim. 19, III, 334 (1898).
[3]) Amer. Chem. Journ. 27, 16 (1902).

Tabelle 47.

Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 25% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 13·13 | 17·36 | 0·0129 |
| 10 | 17·76 | 23·08 | 0·0120 |
| 25 | 26·33 | 33·74 | 0·0111 |
| 50 | 33·9 | 43·2 | 0·0110 |
| 100 | 42·1 | 53·9 | 0·0112 |
| 200 | 50·7 | 66·8 | 0·0127 |
| 400 | 60·9 | 76·8 | 0·0105 |
| 800 | 71·0 | 89·4 | 0·0104 |
| 1200 | 79·7 | 98·0 | 0·0092 |
| 1600 | 82·6 | 102·7 | 0·0098 |

Tabelle 48.

Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 50% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 10·16 | 12·97 | 0·0111 |
| 10 | 13·82 | 17·29 | 0·0100 |
| 25 | 21·30 | 26·11 | 0·00903 |
| 50 | 28·11 | 34·44 | 0·00895 |
| 100 | 35·7 | 42·8 | 0·00795 |
| 200 | 45·2 | 54·8 | 0·0085 |
| 400 | 55·3 | 68·3 | 0·0088 |
| 800 | 66·8 | 83·0 | 0·0097 |
| 1200 | 73·5 | 91·3 | 0·0097 |
| 1600 | 79·2 | 98·8 | 0·0099 |

Tabelle 49.

Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 75°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 6·07 | 7·65 | 0·0104 |
| 10 | 8·10 | 9·78 | 0·0083 |
| 25 | 12·40 | 14·56 | 0·0070 |
| 50 | 16·29 | 19·47 | 0·0078 |
| 100 | 21·65 | 25·1 | 0·00635 |
| 200 | 28·5 | 33·0 | 0·00630 |
| 400 | 38·1 | 44·3 | 0·0065 |
| 800 | 49·2 | 57·8 | 0·00698 |
| 1200 | 57·3 | 66·9 | 0·0067 |
| 1600 | 64·2 | 75·1 | 0·0068 |

Tabelle 50.

Leitfähigkeit von Calciumnitrat in Aceton bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 3·93 | 4·96 | 0·0105 |
| 10 | 4·44 | 5·67 | 0·0111 |
| 25 | 5·06 | 6·55 | 0·0118 |
| 50 | 5·34 | 6·90 | 0·0117 |
| 100 | 5·48 | 7·06 | 0·0115 |
| 200 | 5·93 | 7·54 | 0·0109 |
| 400 | 6·69 | 8·22 | 0·00916 |
| 800 | 7·93 | 9·69 | 0·00884 |
| 1200 | 9·26 | 11·22 | 0·00847 |
| 1600 | 10·36 | 12·62 | 0·00873 |

*Leitfähigkeit von Kalziumnitrat in Gemischen von Azeton und Methylalkohol bei 0° C.*

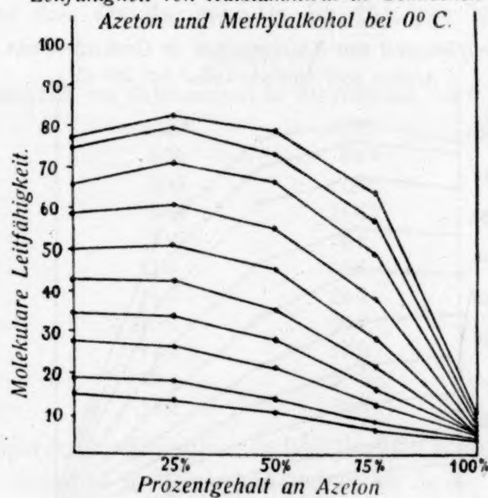



*Fig. XV.*

Tabelle 51.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 14·33 | 13·13 | 10·16 | 6·07 | 3·93 |
| 10 | 18·98 | 17·76 | 13·82 | 8·10 | 4·44 |
| 25 | 27·66 | 26·33 | 21·30 | 12·40 | 5·06 |
| 50 | 34·6 | 33·9 | 28·11 | 16·29 | 5·34 |
| 100 | 42·2 | 42·1 | 35·7 | 21·65 | 5·48 |
| 200 | 49·9 | 50·7 | 45·2 | 28·5 | 5·93 |
| 400 | 58·2 | 60·9 | 55·3 | 38·1 | 6·69 |
| 800 | 65·7 | 71·0 | 66·8 | 49·2 | 7·93 |
| 1200 | 74·4 | 79·7 | 73·5 | 57·3 | 9·26 |
| 1600 | 77·2 | 82·6 | 79·2 | 64·2 | 10·36 |

## Tabelle 52.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 25°.

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 19·67 | 17·36 | 12·97 | 7·65 | 4·96 |
| 10 | 25·38 | 23·08 | 17·29 | 9·78 | 5·67 |
| 25 | 36·77 | 33·74 | 26·11 | 14·56 | 6·55 |
| 50 | 45·7 | 43·2 | 34·44 | 19·47 | 6·90 |
| 100 | 55·9 | 53·9 | 42·8 | 25·1 | 7·06 |
| 200 | 65·4 | 66·8 | 54·8 | 33·0 | 7·54 |
| 400 | 75·6 | 76·8 | 68·3 | 44·3 | 8·22 |
| 800 | 86·6 | 89·4 | 83·0 | 57·8 | 9·69 |
| 1200 | 95·0 | 98·0 | 91·3 | 66·9 | 11·22 |
| 1600 | 98·2 | 102·7 | 98·8 | 75·1 | 12·62 |



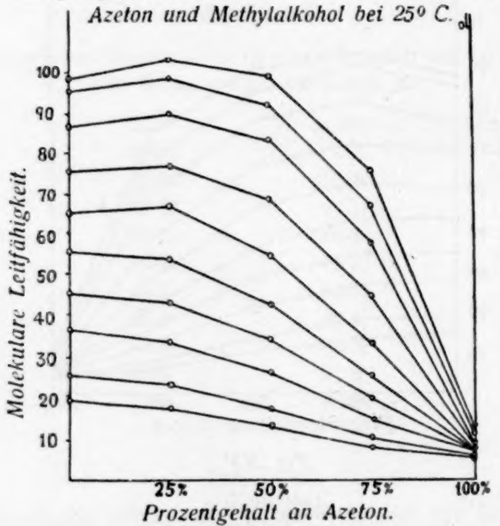




*Fig. XVI.*

## Tabelle 53.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeiten von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·0149 | 0·0129 | 0·0111 | 0·0104 | 0·0105 |
| 10 | 0·0135 | 0·0120 | 0·0100 | 0·0083 | 0·0111 |
| 25 | 0·0131 | 0·0111 | 0·00903 | 0·0070 | 0·0118 |
| 50 | 0·0128 | 0·0110 | 0·00895 | 0·0078 | 0·0117 |
| 100 | 0·0130 | 0·0112 | 0·00795 | 0·0063 | 0·0115 |
| 200 | 0·0124 | 0·0127 | 0·0085 | 0·0065 | 0·0109 |

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 400 | 0·0120 | 0·0105 | 0·0088 | 0·0065 | 0·00916 |
| 800 | 0·0127 | 0·0104 | 0·0097 | 0·00698 | 0·00884 |
| 1200 | 0·0111 | 0·0092 | 0·0097 | 0·0067 | 0·00847 |
| 1600 | 0·0109 | 0·0098 | 0·0099 | 0·0068 | 0·00873 |

Die Tabellen 46—53 (Fig. 15 und 16) für Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol zeigen ein ausgesprochenes Maximum der Leitfähigkeit bei hoher Verdünnung. Es sei daran erinnert, dass Jones und Carroll für dieses Salz in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser ein Minimum der Leitfähigkeit nur bei niedrigen Temperaturen und hohen Verdünnungen feststellen konnten. Es ist bemerkenswert, dass Calciumnitrat in Aceton nur sehr wenig dissociiert ist, und dass das Maximum in der 25%igen Mischung auftritt.

Tabelle 54.

**Leitfähigkeit von Calciumnitrat in Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 3·80 | 5·94 | 0·022 |
| 10 | 5·13 | 7·86 | 0·021 |
| 25 | 7·69 | 11·67 | 0·020 |
| 50 | 9·80 | 14·9 | 0·024 |
| 100 | 11·9 | 18·4 | 0·024 |
| 200 | 14·3 | 22·4 | 0·024 |
| 400 | 15·2 | 23·7 | 0·022 |
| 800 | 17·2 | 27·5 | 0·024 |
| 1200 | 18·1 | 29·5 | 0·024 |
| 1600 | 18·8 | 33·3 | 0·031 |

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit nehmen mit der Verdünnung ab und sind in Gemischen kleiner als in den reinen Lösungsmitteln, indem das Minimum derselben bei der 75%igen Mischung auftritt.

Tabelle 55.

**Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 25° Aceton und Äthylalkohol bei 0 und bei 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 4·45 | 6·18 | 0·0156 |
| 10 | 6·01 | 8·29 | 0·0151 |
| 25 | 9·29 | 12·52 | 0·0140 |
| 50 | 12·20 | 16·59 | 0·0144 |
| 100 | 15·4 | 21·1 | 0·0148 |
| 400 | 22·3 | 32·2 | 0·0177 |
| 800 | 27·2 | 40·1 | 0·0190 |
| 1200 | 28·9 | 42·7 | 0·0191 |
| 1600 | 31·6 | 46·3 | 0·0186 |

### Tabelle 56.

**Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 50% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und bei 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 4·42 | 5·86 | 0·0130 |
| 10 | 6·00 | 7·64 | 0·0109 |
| 25 | 9·25 | 11·48 | 0·00963 |
| 50 | 12·33 | 15·24 | 0·00945 |
| 100 | 16·1 | 19·9 | 0·00942 |
| 200 | 20·7 | 26·0 | 0·0102 |
| 400 | 26·1 | 32·8 | 0·0102 |
| 800 | 31·8 | 41·4 | 0·0121 |
| 1200 | 35·8 | 46·8 | 0·0123 |
| 1600 | 38·0 | 50·7 | 0·0134 |

### Tabelle 57.

**Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und bei 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 3·89 | 5·08 | 0·0123 |
| 10 | 4·80 | 5·99 | 0·00992 |
| 25 | 6·92 | 8·22 | 0·00753 |
| 50 | 9·20 | 11·34 | 0·00930 |
| 100 | 12·1 | 13·8 | 0·0056 |
| 200 | 16·2 | 18·3 | 0·0056 |
| 400 | 21·3 | 24·3 | 0·00562 |
| 800 | 28·1 | 32·7 | 0·0065 |
| 1200 | 33·2 | 39·1 | 0·0073 |
| 1600 | 36·2 | 42·4 | 0·0068 |

### Tabelle 58.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 3·80 | 4·45 | 4·42 | 3·89 | 3·93 |
| 10 | 5·13 | 6·01 | 6·00 | 4·80 | 3·44 |
| 25 | 7·69 | 9·29 | 9·25 | 6·92 | 5·06 |
| 50 | 9·80 | 12·20 | 12·33 | 9·20 | 5·34 |
| 100 | 11·9 | 15·4 | 16·1 | 12·1 | 5·48 |
| 200 | 14·3 | 19·1 | 20·7 | 16·2 | 5·93 |
| 400 | 15·2 | 22·3 | 26·1 | 22·3 | 6·69 |
| 800 | 17·2 | 27·2 | 31·8 | 28·1 | 7·93 |
| 1200 | 18·1 | 28·9 | 35·8 | 33·2 | 9·26 |
| 1600 | 18·81 | 31·6 | 38·0 | 36·2 | 10·36 |

Tabelle 59.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5·94 | 6·18 | 5·86 | 5·08 | 4·96 |
| 10 | 7·86 | 8·29 | 7·64 | 5·99 | 5·67 |
| 25 | 11·67 | 12·52 | 11·48 | 8·22 | 6·55 |
| 50 | 14·91 | 16·59 | 15·24 | 11·34 | 6·90 |
| 100 | 18·4 | 21·1 | 19·9 | 13·8 | 7·06 |
| 200 | 22·4 | 26·5 | 26·0 | 18·3 | 7·54 |
| 400 | 23·7 | 32·2 | 32·8 | 24·3 | 8·22 |
| 800 | 27·5 | 40·1 | 41·4 | 32·7 | 9·69 |
| 1200 | 29·5 | 42·7 | 46·8 | 39·1 | 11·22 |
| 1600 | 33·3 | 46·3 | 50·7 | 42·4 | 12·62 |

Tabelle 60.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·022 | 0·0156 | 0·0130 | 0·0123 | 0·0105 |
| 10 | 0·021 | 0·0151 | 0·0109 | 0·00992 | 0·0111 |
| 25 | 0·020 | 0·0140 | 0·00963 | 0·00753 | 0·0118 |
| 50 | 0·024 | 0·0144 | 0·00945 | 0·00930 | 0·0117 |
| 100 | 0·024 | 0·0148 | 0·00942 | 0·0056 | 0·0115 |
| 200 | 0·024 | 0·0155 | 0·0102 | 0·0052 | 0·0109 |
| 400 | 0·022 | 0 0177 | 0·0102 | 0·00562 | 0·00916 |
| 800 | 0·024 | 0·0190 | 0·0121 | 0·0065 | 0·00884 |
| 1200 | 0·024 | 0·0191 | 0·0123 | 0·0073 | 0·00847 |
| 1600 | 0·031 | 0·0186 | 0·0134 | 0·0068 | 0·00873 |

Die Tabellen 54—60 (Fig. 17 und 18) für Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol zeigen die gleichen Charakteristika, die wir für dasselbe Salz an Gemischen von Aceton und Methylalkohol beobachten konnten, es ist jedoch hier das Maximum stärker ausgeprägt, indem es bei allen Verdünnungen und bei beiden Temperaturen zu bemerken ist. Die Dissociation des Calciumnitrats in Äthylalkohol ist jedoch klein. Mit zunehmender Verdünnung verschiebt sich das Maximum von der 25%igen Mischung zum 75%igen Gemisch.

Die Temperaturkoeffizienten in Äthylalkohol sind fast konstant, vielleicht schwach ansteigend. Die Temperaturkoeffizienten der Gemische zeigen ein Minimum für das 75%ige Gemisch. Eine ähnliche Erscheinung war ja an den Mischungen von Aceton mit Äthylalkohol zu bemerken gewesen.

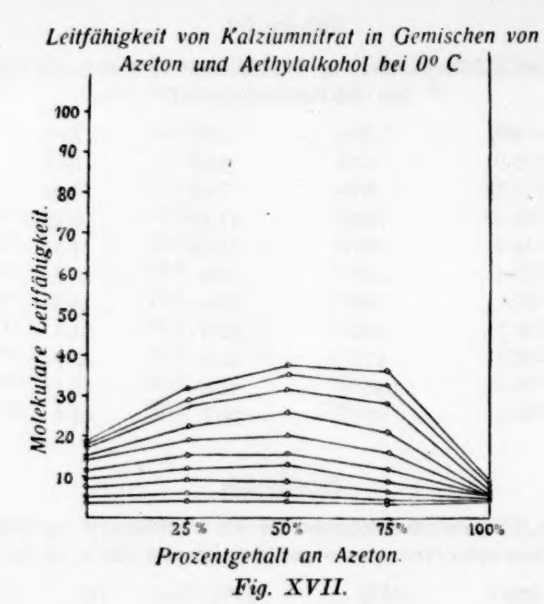



*Fig. XVII.*

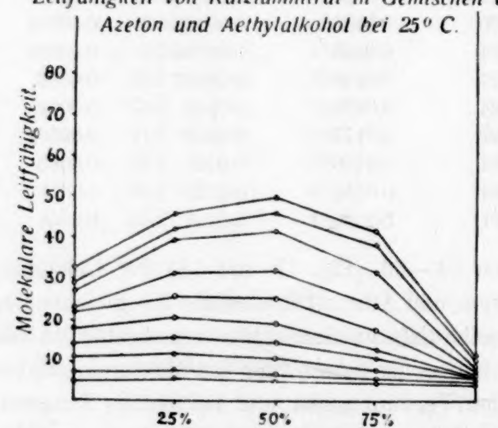



*Fig. XVIII.*

Tabelle 61.

**Leitfähigkeit von Calciumnitrat in Wasser bei 0 und bei 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 80·3 | 146·8 | 0·0331 |
| 10 | 89·8 | 165·5 | 0·0333 |
| 25 | 98·2 | 184·2 | 0·0350 |

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 50 | 107·0 | 192·2 | 0·0313 |
| 100 | 110·4 | 204·7 | 0·0341 |
| 200 | 114·9 | 214·2 | 0·0343 |
| 400 | 119·9 | 222·2 | 0·0341 |
| 800 | 123·4 | 232·2 | 0·0351 |
| 1200 | — | 238·5 | — |
| 1600 | 128·3 | 249·8 | 0·0378 |

Tabelle 62.

Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 25% Aceton und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 49·9 | 101·0 | 0·0410 |
| 10 | 55·0 | 112·3 | 0·0417 |
| 25 | 60·2 | 123·9 | 0·0423 |
| 50 | 64·8 | 134·0 | 0·0427 |
| 100 | 70·3 | 144·7 | 0·0423 |
| 200 | 72·3 | 154·1 | 0·0452 |
| 400 | 74·1 | 154·9 | 0·0441 |
| 800 | 76·8 | 161·0 | 0·0438 |
| 1200 | 79·1 | 165·4 | 0·0436 |
| 1600 | 80·0 | 167·7 | 0·0439 |

Tabelle 63.

Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 50% Aceton und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 36·9 | 73·4 | 0·0392 |
| 10 | 42·2 | 84·6 | 0·0402 |
| 25 | 46·7 | 94·8 | 0·0413 |
| 50 | 50·9 | 104·7 | 0·0423 |
| 100 | 54·8 | 115·4 | 0·0449 |
| 200 | 59·6 | 120·3 | 0·0458 |
| 400 | 61·4 | 128·0 | 0·0435 |
| 800 | 64·0 | 133·1 | 0·0433 |
| 1200 | 66·1 | 137·9 | 0·0434 |
| 1600 | 66·2 | 139·8 | 0·0444 |

Tabelle 64.

Leitfähigkeit von Calciumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 25·0 | 43·1 | 0·0290 |
| 10 | 31·3 | 52·8 | 0·0272 |
| 25 | 40·1 | 68·3 | 0·0281 |
| 50 | 45·8 | 79·2 | 0·0291 |

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 52·6 | 92·3 | 0·0300 |
| 200 | 58·4 | 102·5 | 0·0301 |
| 400 | 62·6 | 114·9 | 0·0331 |
| 800 | 71·6 | 126·9 | 0·031 |
| 1200 | 75·1 | 133·5 | 0·031 |
| 1600 | 76·7 | 137·7 | 0·032 |

### Tabelle 65.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 80·3 | 49·9 | 36·9 | 25·0 | 3·93 |
| 10 | 89·8 | 55·0 | 42·2 | 31·3 | 4·44 |
| 25 | 98·2 | 60·2 | 46·7 | 40·1 | 5·06 |
| 50 | 107·0 | 64·8 | 50·9 | 45·8 | 5·34 |
| 100 | 110·4 | 70·3 | 54·8 | 52·6 | 5·48 |
| 200 | 114·9 | 72·3 | 59·6 | 58·4 | 5·93 |
| 400 | 119·9 | 74·1 | 61·4 | 62·6 | 6·69 |
| 800 | 123·4 | 76·8 | 64·0 | 71·6 | 7·93 |
| 1200 | — | 79·1 | 66·1 | 75·1 | 9·26 |
| 1600 | 128·3 | 80·0 | 66·2 | 76·7 | 10·4 |

### Tabelle 66.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 148·6 | 101·0 | 73·4 | 43·1 | 4·96 |
| 10 | 165·5 | 112·3 | 84·6 | 52·8 | 5·67 |
| 25 | 184·2 | 123·9 | 94·8 | 68·3 | 6·55 |
| 50 | 192·2 | 134·0 | 104·7 | 79·2 | 6·90 |
| 100 | 204·7 | 144·7 | 115·4 | 92·3 | 7·06 |
| 200 | 214·2 | 154·1 | 120·3 | 102·5 | 7·54 |
| 400 | 222·2 | 154·9 | 128·0 | 114·9 | 8·22 |
| 800 | 232·2 | 161·0 | 133·1 | 126·9 | 9·69 |
| 1200 | 238·5 | 165·4 | 137·9 | 133·5 | 11·2 |
| 1600 | 249·8 | 167·7 | 139·8 | 137·7 | 12·6 |

### Tabelle 67.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·0331 | 0·0410 | 0·0392 | 0·0290 | 0·0105 |
| 10 | 0·0333 | 0·0417 | 0·0402 | 0·0272 | 0·0111 |
| 25 | 0·0350 | 0·0423 | 0·0413 | 0·0281 | 0·0118 |
| 50 | 0·0313 | 0·0427 | 0·0423 | 0·0291 | 0·0117 |
| 100 | 0·0341 | 0·0423 | 0·0449 | 0·0300 | 0·0115 |

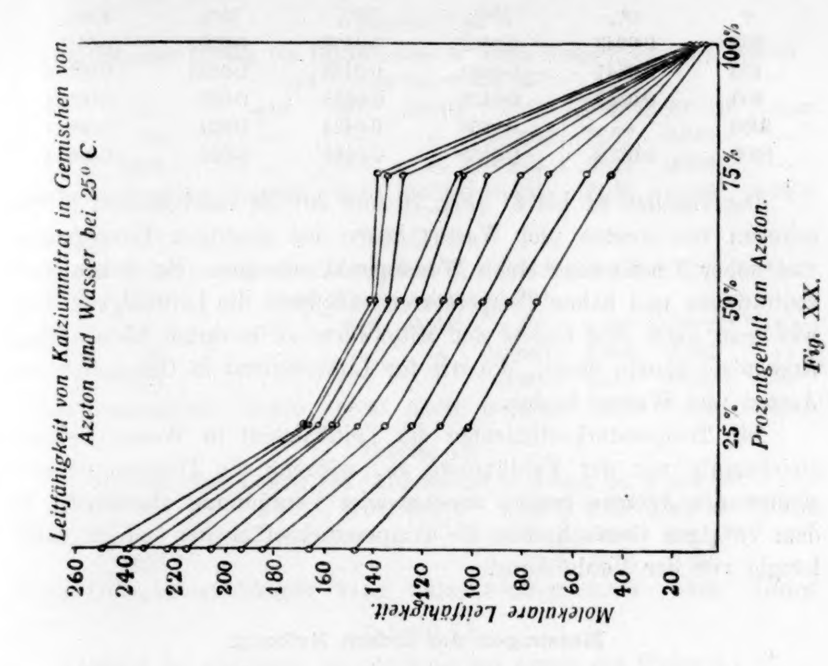



Fig. XX.

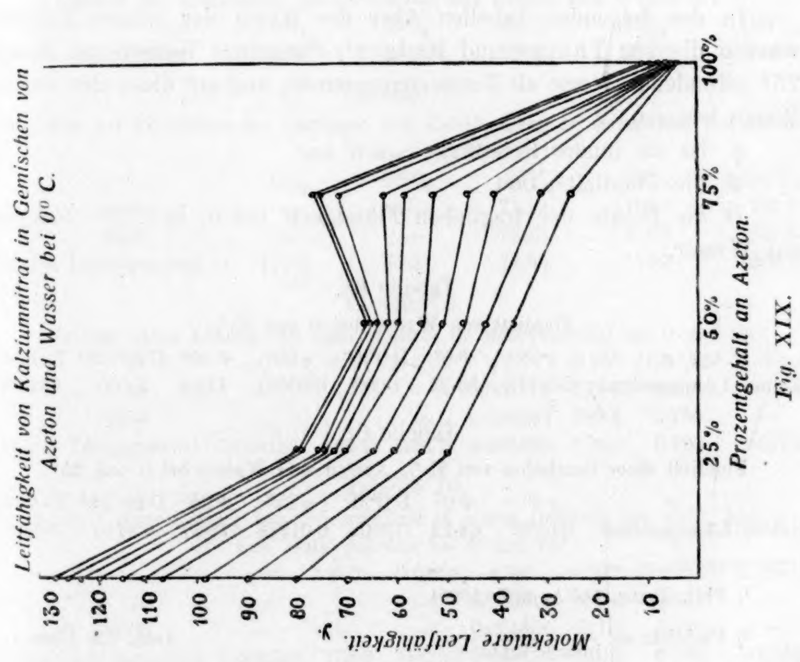



Fig. XIX.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 0·0343 | 0·0452 | 0·0458 | 0·0301 | 0·0109 |
| 400 | 0·0341 | 0·0441 | 0·0435 | 0·0331 | 0·00919 |
| 800 | 0·0351 | 0·0438 | 0·0433 | 0·031 | 0·00884 |
| 1200 | — | 0·0436 | 0·0434 | 0·031 | 0·00847 |
| 1600 | 0·0378 | 0·0439 | 0·0444 | 0·032 | 0·00873 |

Die Tabellen 61 bis 67 (Fig. 19 und 20) für Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser lassen bei niedrigen Temperaturen und hoher Verdünnung einen Wendepunkt erkennen. Bei hohen Konzentrationen und hohen Temperaturen entspricht die Leitfähigkeit dem, was man nach dem Gesetz der Mittelwerte zu erwarten hätte. Diese Ergebnisse ähneln denen, die wir für Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser fanden.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Wasser nehmen gleichsinnig mit der Verdünnung zu, während die Temperaturkoeffizienten des Acetons gemäss zunehmender Verdünnung abnehmen. In dem 75%igen Gemisch sind die Temperaturkoeffizienten nahezu unabhängig von der Verdünnung.

### Messungen der innern Reibung.

In den folgenden Tabellen über die Werte der innern Reibung wurden die von Thorpe und Rodger[1]) für reines Wasser von 0 und 25° gefundenen Werte als Norm angenommen, und auf diese alle andern Werte bezogen.

$\eta$ ist die innere Reibung,

$\Phi$ die Fluidität[2]) und

$D$ die Dichte der fraglichen Flüssigkeit bei 0, bzw. 25° bezogen auf Wasser.

Tabelle 68.

Fluidität von Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reines Lösungsmittel | 0·01778 | 56·24 | 1·000 | 0·00891 | 112·3 | 1·000 | 0·0398 |

Tabelle 69.

Fluidität eines Gemisches von 25% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reines Lösungsmittel | 0·0293 | 34·12 | 0·9802 | 0·01276 | 78·37 | 0·9710 | 0·0518 |

---

[1]) Phil. Trans. **185 A**, 307 (1894).

[2]) Fluidität $= \frac{1}{\text{innere Reibung}}$. (*Anm. des Übers.*)

Tabelle 70.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in einem Gemisch von 50% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | — | — | — | 0·01397 | 71·59 | 0·948 | — |
| 1600 | — | — | — | 0·0133 | 75·13 | 0·936 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·03027 | 33·03 | 0·9522 | 0·0133 | 74·96 | 0·937 | 0·0508 |

Tabelle 71.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | — | — | — | 0·009617 | 104·0 | 0·892 | — |
| 1600 | — | — | — | 0·009019 | 110·9 | 0·880 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·0170 | 58·80 | 0·9023 | 0·008904 | 112·3 | 0·879 | 0·0364 |

Tabelle 72.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in Aceton bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | — | — | — | 0·003544 | 282·1 | 0·803 | — |
| 1600 | — | — | — | 0·003255 | 307·3 | 0·790 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·004097 | 244·1 | 0·8132 | 0·003237 | 308·9 | 0·788 | 0·0106 |

Tabelle 73.

Vergleich der Fluiditäten von Gemischen aus Aceton und Wasser bei 0°.

| | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| Reines Lösungsmittel | 56·2 | 34·12 | 33·03 | 58·80 | 244·1 |

Tabelle 74.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | — | — | 71·59 | 104·0 | 282·1 |
| 1600 | — | — | 75·13 | 110·9 | 307·3 |
| Reines Lösungsmittel | 112·3 | 78·37 | 74·96 | 112·3 | 308·9 |

Tabelle 75.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | — | — | — | 0·006179 | 161·8 | 0·804 | — |
| 1600 | — | — | — | 0·005543 | 180·4 | 0·790 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·008185 | 122·2 | 0·811 | 0·005659 | 176·7 | 0·790 | 0·0178 |

Tabelle 76.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in einem Gemisch von 25% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | — | — | — | 0·005319 | 188·0 | 0·811 | — |
| 1600 | — | — | — | 0·004604 | 217·2 | 0·790 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·006498 | 153·9 | 0·816 | 0·004615 | 216·7 | 0·792 | 0·0163 |

Tabelle 77.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in einem Gemisch von 50% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | — | — | — | 0·004532 | 220·6 | 0·816 | — |
| 1600 | — | — | — | 0·003926 | 254·7 | 0·794 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·005336 | 187·4 | 0·818 | 0·003891 | 257·0 | 0·794 | 0·0148 |

Tabelle 78.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | — | — | — | 0·003909 | 255·8 | 0·812 | — |
| 1600 | — | — | — | 0·003480 | 287·3 | 0·793 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·004501 | 222·2 | 0·817 | 0·003446 | 290·1 | 0·792 | 0·0122 |

Tabelle 79.

Vergleich der Fluiditäten von Gemischen aus Aceton und Methylalkohol bei 0°.

| 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|
| 122·2 | 153·9 | 187·4 | 222·2 | 244·1 |

Tabelle 80.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 161·8 | 188·0 | 220·6 | 255·8 | 282·1 |
| 1600 | 180·4 | 217·2 | 254·7 | 287·3 | 307·3 |
| Reines Lösungsmittel | 176·7 | 216·7 | 257·0 | 290·1 | 308·9 |

Tabelle 81.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | — | — | — | 0·01373 | 72·84 | 0·81612 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·01856 | 53·88 | 0·80820 | 0·01106 | 90·35 | 0·7895 | 0·0271 |

Tabelle 82.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in einem Gemisch von 25% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | — | — | — | 0·008444 | 118·4 | 0·81822 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·01041 | 96·08 | 0·81244 | 0·006714 | 148·9 | 0·791 | 0·0220 |

Tabelle 83.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in einem Gemisch von 50% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | — | — | — | 0·005861 | 170·6 | 0·81818 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·006801 | 147·0 | 0·81394 | 0·004874 | 205·2 | 0·7904 | 0·0148 |

Tabelle 84.

Fluidität einer Lösung von Calciumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $D$ 0°/0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | $D$ 25°/25° | T.-Koef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | — | — | — | 0·004484 | 223·0 | 0·81709 | — |
| Reines Lösungsmittel | 0·004990 | 200·4 | 0·81380 | 0·003776 | 264·8 | 0·7896 | 0·01296 |

Tabelle 85.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0°.

| 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|
| 53·88 | 96·08 | 147 | 200·4 | 244·1 |

Tabelle 86.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 72·84 | 118·4 | 170·6 | 223·0 | 263·9 |
| Reines Lösungsmittel | 90·35 | 148·9 | 205·2 | 264·8 | 308·9 |

Tabelle 87.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Fluidität von Gemischen aus Aceton und Wasser von 0 bis 25°.

| 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|
| 0·0398 | 0·0518 | 0·0508 | 0·0364 | 0·0106 |

Tabelle 88.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Fluidität von Gemischen aus Aceton und Methylalkohol von 0 bis 25°.

| 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|
| 0·0178 | 0·0163 | 0·0148 | 0·0122 | 0·0106 |

Tabelle 89.

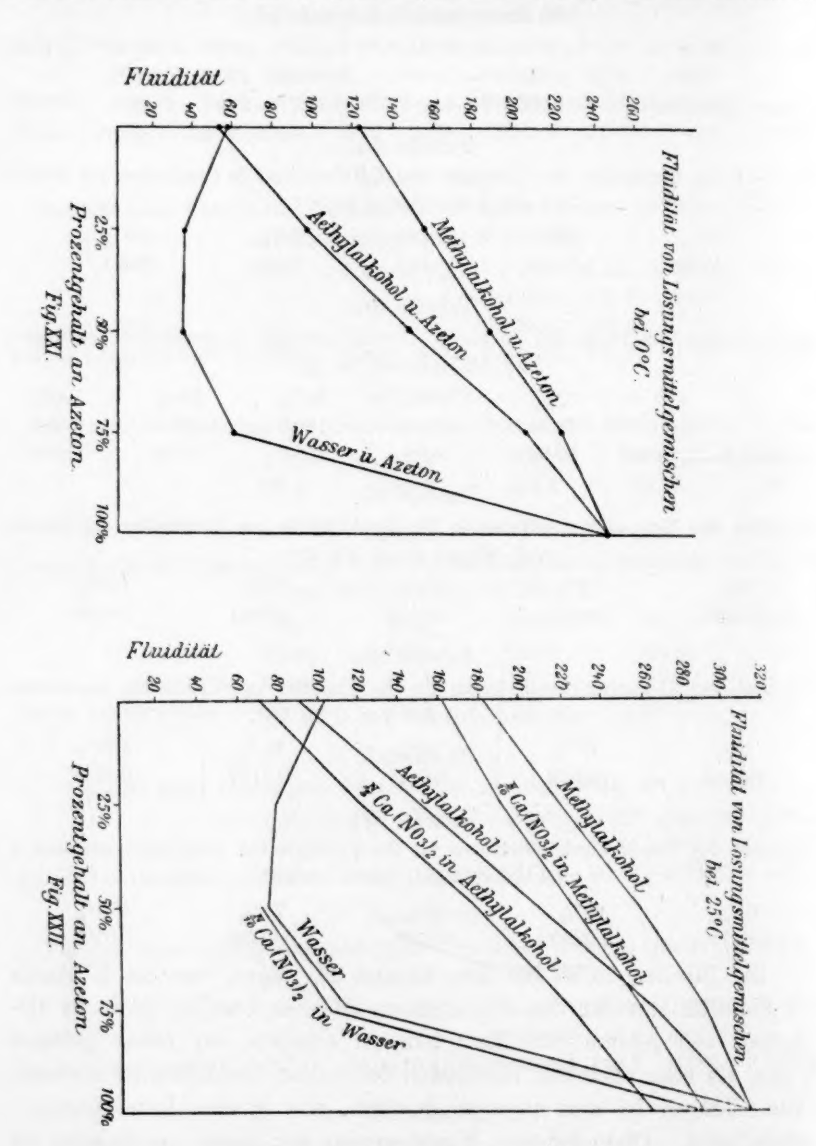
Vergleich der Temperaturkoeffizienten für die Fluidität von Gemischen aus Aceton und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

| 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|
| 0·0271 | 0·0220 | 0·0148 | 0·01296 | 0·0106 |

Die Tabellen 68 bis 89 (Fig. 21 und 22) zeigen, dass ein Minimum der Fluidität nur für den Fall Aceton—Wasser besteht. Bei den Gemischen von Aceton mit Methylalkohol erhalten wir etwas grössere Werte, als man nach den Fluiditäten der reinen Lösungsmittel erwarten sollte. Jedoch ist dies nicht so deutlich, wie in dem Falle Aceton—Äthylalkohol. Diese letztern Werte wurden mit denen verglichen, die Dunstan[1]) gefunden hatte, wobei fast völlige Übereinstimmung zu erkennen war.

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, 821 (1904).

Wenn wir die Kurven der innern Reibung von Aceton mit Wasser mit den Fluiditätskurven vergleichen, so finden wir, dass das Maximum




in diesen sich ausgeprägter zeigt, als in den Fluiditätskurven. Die Viskositätskurven für Acetongemische mit den Alkoholen zeigen nach Dunstan eine ausgesprochene Stauung.

Tabelle 90.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität von Gemischen aus Aceton und Wasser.

| $v$ | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fluidität: | | | | |
| Reines Lösungsmittel | | 0·0398 | 0·0518 | 0·0508 | 0·0364 | 0·0106 |
| | | Leitfähigkeit: | | | | |
| 5 | $Ca(NO_3)_2$ | 0·0331 | 0·0410 | 0·0392 | 0·0290 | 0·01050 |
| 1600 | „ | 0·0378 | 0·0439 | 0·0444 | 0·0320 | 0·00873 |
| 5 | $LiNO_3$ | 0·0323 | 0·0415 | 0·0394 | 0·0292 | 0·00755 |
| 1600 | „ | 0·0330 | 0·0430 | 0·0435 | 0·0331 | 0·00325 |
| 200 | $KJ$ | 0·0310 | 0·0392 | 0·0413 | 0·0311 | 0·00701 |
| 1600 | „ | 0·0322 | 0·0438 | 0·0440 | 0·0321 | 0·00704 |

Tabelle 91.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität von Gemischen aus Aceton und Äthylalkohol.

| $v$ | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fluidität: | | | | |
| Reines Lösungsmittel | | 0·0271 | 0·0220 | 0·0148 | 0·01296 | 0·0106 |
| | | Leitfähigkeit: | | | | |
| 5 | $Ca(NO_3)_2$ | 0·022 | 0·0156 | 0·0130 | 0·0123 | 0·0105 |
| 1600 | „ | 0·031(?) | 0·0186 | 0·0134 | 0·0068 | 0·00873 |
| 5 | $LiNO_3$ | 0·0241 | 0·0195 | 0·0142 | 0·00795 | 0·00755 |
| 1600 | „ | 0·0252 | 0·0220 | 0·0167 | 0·0119 | 0·00325 |
| 200 | $KJ$ | 0·0230 | 0·0192 | 0·0146 | 0·0115 | 0·00701 |
| 1600 | „ | 0·0194 | 0·0232 | 0·0157 | 0·0114 | 0·00704 |

Tabelle 92.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität von Gemischen aus Aceton und Methylalkohol.

| $v$ | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fluidität: | | | | |
| Reines Lösungsmittel | | 0·0178 | 0·0163 | 0·0148 | 0·0122 | 0·0106 |
| | | Leitfähigkeit: | | | | |
| 5 | $Ca(NO_3)_2$ | 0·0149 | 0·0129 | 0·0111 | 0·104 | 0·0105 |
| 1600 | „ | 0·0109 | 0·0098 | 0·0099 | 0·0068 | 0·00873 |
| 5 | $LiNO_3$ | 0·0152 | 0·0129 | 0·0103 | 0·0104 | 0·00755 |
| 1600 | „ | 0·0160 | 0·0146 | 0·0117 | 0·0112 | 0·00325 |
| 200 | $KJ$ | 0·0156 | 0·0148 | 0·0133 | 0·0103 | 0·00701 |
| 1600 | „ | 0·0176 | 0·0155 | 0·0149 | 0·0117 | 0·00704 |

Die Tabellen 90 bis 92 zeigen, dass, obwohl die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität gleichsinnig sich ändern, die Werte für die erstern doch durchweg kleiner sind, als die der letztern.

**Diskussion der Versuchsergebnisse.**

Die Kurven für die Leitfähigkeit von Kaliumjodid in allen den verschiedenen untersuchten Gemischen ähneln sehr den Kurven für die Fluidität der entsprechenden Mischungen. Lithiumnitrat und Calciumnitrat zeigen in allen Mischungen bei tiefen Temperaturen eine Abweichung von den Kurven der Fluidität, die zur Ausbildung eines Maximums der Leitfähigkeit neigt, — besonders bei den 75%igen Gemischen.

Die Arbeiten von Jones und Lindsay[1]) und von Jones und Carroll[2]) haben gezeigt, dass Lösungen von Lithiumnitrat in Gemischen von Methylalkohol und Wasser Kurven mit einem einfachen Minimum ergeben, ganz wie die entsprechenden Fluiditätskurven für die fraglichen Mischungen. In den gleichen Gemischen oder in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser aufgelöstes Calciumnitrat liess nach Jones und Carroll in keinem Falle ein Minimum erkennen, so dass diese Kurven den entsprechenden Kurven für die Fluidität nicht ähnlich sind.

Unsere Ergebnisse weichen von diesen bislang gefundenen Resultaten darin grundlegend ab, dass die Mischungen von Aceton und Alkoholen oder Wasser eine ausgeprägte Tendenz zu einem Maximum der Leitfähigkeit von Lösungen gewisser Salze, wie Lithiumnitrat, aufweisen.

Da nun die Leitfähigkeit von der Fluidität abhängig ist und nicht umgekehrt, werden wir zuerst die Kurven für die Fluidität behandeln, um dann die Leitfähigkeitskurven in Verbindung mit diesen zu diskutieren.

Beim Mischen von Methyl- oder Äthylalkohol mit Aceton bleibt die Fluiditätskurve für alle Gemische eine gerade Linie. Dies ist zu erwarten, wenn die Fluidität jedes der Komponenten eine seiner Menge proportionale Wirkung hat. Hieraus können wir den Schluss ziehen, dass durch Mischen dieser beiden Lösungsmittel die molekularen Aggregate der reinen Lösungsmittel sich in bezug auf Gestalt, bzw. Symmetrie, nicht wesentlich ändern. Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass durch die Arbeiten von Thorpe und Rodger, Traube und Godefroy und andern es sicher gestellt worden ist, dass die innere Reibung von dem Charakter der molekularen Aggregationen abhängig ist.

Es mag eingewendet werden, dass eine gerade Linie nicht die normale Kurve für die Fluidität sei, während anderseits oben die Gerade

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

als normale innere Reibungskurve angesprochen wurde, beide Auffassungen sich aber nicht vertrügen. Um diesen Einwurf klarzulegen, wollen wir die Annahme machen, dass wir zwei aus kleinen Teilchen bestehende Flüssigkeiten mischen, deren Teilchen sich nicht besonders beeinflussen, d. h. miteinander keine neuen Aggregationen irgendwelcher Art bilden. Zwei monomolekulare Flüssigkeiten, die beim Mischen keine Komplexe entstehen lassen, würden dieser Bedingung genügen. Nun lassen wir diese Flüssigkeit durch ein Rohr ausfliessen. Die zu beobachtende Fluidität würde gleich der Summe der Teilfluiditäten der Bestandteile sein. Dies bedeutet, die schneller sich bewegenden Teilchen würden durch die langsamer fortschreitenden aufgehalten werden, und die Geschwindigkeit würde entsprechend der relativen Mengen der Bestandteile einen Mittelwert annehmen.

Formuliert würde dies folgendermassen aussehen:

$$(m_1 + m_2)\Phi = m_1\Phi + m_2\Phi_2, \qquad (1)$$

worin $m_1$ und $m_2$ die Mengen der Bestandteile und $\Phi_1$ und $\Phi_2$ deren Fluiditäten bedeuten.

Dieser Sachverhalt ähnelt der Auffassung, die wir bei der Elektrizität angenommen haben, wo die Leitfähigkeit zweier oder mehrerer parallel geschalteter Leiter durch die Summe ihrer einzelnen Leitungsvermögen dargestellt wird. Das Leitvermögen des einzelnen Leiters wird dargestellt durch den Wert:

$$\frac{c\sigma}{l},$$

in dem $c$ das spezifische Leitvermögen, $\sigma$ der Querschnitt des Leiters und $l$ seine Länge bedeutet. Das Leitvermögen zweier verschiedener parallel geschalteter Leiter aus verschiedenem Material ist für die Längeneinheit:

$$(\sigma_1 + \sigma_2)c = c_1\sigma_1 + c_2\sigma_2.$$

Wenn man diese Überlegung zugibt, wird es deutlich, dass man Leitvermögen und Fluidität gut miteinander vergleichen kann.

Es wird jedoch später deutlich werden, dass die innere Reibung keine additive Grösse ist.

Wenn $\eta_1$ und $\eta_2$ die innern Reibungen zweier Bestandteile darstellen, dann haben wir nach (1), da die innere Reibung das Reziproke der Fluidität ist:

$$(m_1 + m_2)\frac{1}{H} = \frac{m_1}{\eta_1} + \frac{m_2}{\eta_2}.$$

Führen wir $m_1$ und $m_2$ als die von den Bestandteilen anwesenden prozentischen Mengen ein, so ergibt sich:

$$\frac{1}{H} = \frac{m_1}{\eta_1} + \frac{1-m}{\eta_2}$$

$$\eta_1\eta_2 = [m_1\eta_2 + (1-m_1)\eta_1]H$$

$$= [m_1(\eta_2 - \eta_1) + \eta_1]H. \qquad (2)$$

Wenn nun: $m_1(\eta_2 - \eta_1) + \eta_1 = m_1'(\eta_2 - \eta_1)$

eingeführt wird, dann ist:

$$m_1' = m_1 + \frac{\eta_1}{\eta_2 - \eta_1}.$$

Substituieren wir diesen Wert in Gleichung (2), so ergibt sich:

$$m_1'H = \frac{\eta_1\eta_2}{\eta_2 - \eta_1} = \text{konst.},$$

was die Gleichung für eine gleichseitige Hyperbel ist, deren Y-Achse zu derjenigen des ursprünglichen Koordinatensystems um:

$$\frac{\eta_1\eta_2}{\eta_2 - \eta_1}$$

nach links verschoben ist.

Hiernach scheinen wir zu der Annahme berechtigt, dass die Hyperbel die normale Kurve der innern Reibung sei.

Nach diesen Erwägungen gelangten wir zu der Überzeugung, dass aus den Viskositätskurven allein gezogene Schlüsse zu irrigen Ergebnissen führen können. Wijkander[1]) z. B. kam zu dem Schluss, dass die innere Reibung in keinem Falle so ist, wie die Mischungsregel es verlangt. Bei Gemischen von Chloroform und Äther mit Schwefelkohlenstoff zeigten sich in den Kurven Wendepunkte, doch liess sich keine einfache Beziehung zwischen den Koeffizienten der innern Reibung des Gemisches und der seiner Bestandteile auffinden.

Linebarger[2]) fand, dass die beobachteten innern Reibungen im allgemeinen kleiner waren, als die nach der Mischungsregel sich berechnenden, ausgenommen vielleicht Mischungen von Benzol und Chloroform, und Schwefelkohlenstoff mit Benzol, Toluol, Äther und Essigäther, bei denen nach Dunstan die Beobachtungstemperatur (25°) möglicherweise dem Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs zu nahe lag, als dass ein besonderer Einfluss dieser Flüssigkeit hätte merkbar werden können, der bei niedrigerer Temperatur vielleicht aufgetreten wäre.

Dunstan[3]) stellt die bemerkenswerte Behauptung auf, dass „das Mischungsgesetz niemals genau befolgt wird, und dass im Falle der

---

[1]) Beiblätter **8**, 3 (1877).

[2]) Amer. Journ. Science **4**, II. 331 (1896).

[3]) Journ. Chem. Soc. **85**, 817 (1904). — Diese Zeitschr. **49**, 590 (1904).

innern Reibung die Abweichungen ausgeprägter seien, als bei irgendwelchen andern Eigenschaften, — wie z. B. dem Brechungsindex."

Wenn man unsere Anschauung für richtig annimmt, erklären sich diese Unstimmigkeiten, da in jedem bislang untersuchten anomalen Falle die Abweichungen bei den Kurven für die Fluidität kleiner sind, als bei denen für die innere Reibung, und dass weitere Mischungen mit Schwefelkohlenstoff, welche normale Viskositätskurven liefern, ebenso zufriedenstellende Fluiditätskurven ergeben. In dem besondern Falle von Aceton und Methylalkohol stellt die Fluiditätskurve innerhalb der Versuchsfehler fast genau eine gerade Linie dar, so dass diese beiden Paare von Flüssigkeiten als ganz normal anzusehen sind.

Es soll ausdrücklich ausgesprochen sein, dass durch diese neue Art des Vergleichs der Ergebnisse viele Schlussfolgerungen der oben genannten Arbeiten nicht berührt werden, besonders, da sie in vielen Fällen Kurven mit wirklichen Maximis oder Minimis enthielten, die aber jetzt weniger hervorstechend wirken, als früher.

Es soll bald eine neue Arbeit veröffentlicht werden, die einige der angeführten Daten für die innere Reibung, nach diesem neuen Gesichtspunkte bearbeitet, behandeln soll.

Beim Mischen der meisten bislang untersuchten organischen Lösungsmittel mit Wasser nimmt die innere Reibung stark zu. Es hat im allgemeinen beim Mischen dieser Flüssigkeiten mit Wasser eine Kontraktion statt.

Einige von denen, die ein ausgeprägtes Maximum der innern Reibung erkennen lassen, sind Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Aceton. Die Bearbeiter dieses Gebietes haben die Zunahme der innern Reibung einer Vergrösserung der Grösse der molekularen Aggregationen zugeschrieben.

Diese Verringerung der Fluidität verzögert die Bewegung der Ionen, weswegen ein Abfall der Leitfähigkeit statthaben muss, was das hier beobachtete Minimum der Leitfähigkeit erklärt. (Zelinsky und Krapiwin, Cohen, Jones und Lindsay, Jones und Carroll und die Verfasser dieser Arbeit.) Diese Beziehung zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit ist, wie eben gezeigt wurde, also schon lange erkannt worden. Wiedemann, Stephan, Dutoit und Friderich, und Jones und Carroll haben sich um die Ableitung der genauen Beziehung zwischen ihnen bemüht.

Wenn das Salz gerade stark in Wasser und nur wenig in dem andern Lösungsmittel dissociiert ist, können die Kurven mit der

X-Achse einen solchen Winkel bilden, dass nur eine Stauung der Kurve und nicht ein wirkliches Minimum auftritt. Aus diesem Grunde ist die Grösse der Abweichung von der normalen Kurve nicht so wichtig, während das Auftreten eines Minimums uns äusserst wichtig erscheint.

Wenn wir eine Korrektion an den verschiedenen Teilen der Kurve für die verschiedenen Dissociationsgrade im reinen Lösungsmittel und den Gemischen anbringen könnten, müssten wir eine der Fluiditätskurve genau parallele Kurve erhalten, wenn die von Dutoit und Friderich, sowie Jones und Carroll gemachte Annahme zutreffend ist, dass Fluidität und Dissociation die einzigen in Betracht kommenden Faktoren sind. In unserm Falle scheint es mit Ausnahme vielleicht des Kaliumjodids unmöglich zu sein, mit den vorhandenen Zahlen die Korrektur auszuführen.

In der Annahme, dass es möglich sein werde, $\mu_\infty$ zu berechnen, haben wir die Kohlrauschsche Formel versucht:

$$\frac{\mu_\infty - \mu_v}{C^{1/3}} = K,$$

in der $C$ die Konzentration und $K$ eine Konstante ist. Doch stellte es sich heraus, dass ihre Anwendbarkeit auf wässerige Lösungen sich beschränkt. Völlmer hat bereits gezeigt, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für Lösungen in Äthyl- und Methylalkohol nicht gültig ist. Lösungen von Kaliumjodid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser wurden von Zelinsky und Krapiwin, und Jones und Lindsay untersucht. Wie Jones und Carroll zeigten, ähneln die Leitfähigkeitskurven den Fluiditätskurven für Methylalkohol und Wasser. Wir fanden eine gleiche Ähnlichkeit im Falle Kaliumjodid und Wasser.

Wenn wir die Kohlrauschsche Hypothese von den Ionenkugeln annehmen, so ist es deutlich, dass die um die Ionen befindliche Atmosphäre bei allen Gemischen dieselbe Grösse besitzt, da sonst die Ionen dazu neigen müssten, ein Leitfähigkeitsmaximum in den Gemischen zu zeigen, wo die Atmosphäre die kleinste ist, was wiederum eine Abweichung von den Fluiditätskurven bedingte. Dissociationsunterschiede müssten gleichfalls ein Auseinandergehen der Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven bedingen. Im obigen Falle ist aber die Dissociation gross, und alle Kurven sind parallel.

Wenn wir nun zu Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol übergehen, so finden wir wiederum, dass die Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven einander sehr ähnlich sind, — nämlich nahezu gerade Linien bilden, die eine Tendenz zu einem Maximum aufweisen,

die im Falle des Methylalkohols ausgeprägter ist, als in dem des Äthylalkohols. Ersichtlich haben die Grössenänderungen der Ionenkugeln und die Dissociationsänderungen entweder einander aufgehoben, oder sind beide Null geblieben.

Nun wollen wir zum Lithiumnitrat übergehen. In Mischungen mit Alkoholen erhalten wir ein ausgeprägtes Leitfähigkeitsmaximum bei hohen Verdünnungen in den 75%igen Gemischen. Da nun diese Lösungsmittel im Falle des Kaliumjodids kein solches Maximum erkennen liessen, so muss dieses Maximum mit dem Lithiumnitrat selber im Zusammenhang stehen. Es gibt zwei Möglichkeiten zur Erklärung dieser Erscheinung: 1. Zunahme der Dissociation in dem 75%igen Gemisch; 2. Zunahme der Ionenbeweglichkeit, bedingt durch eine Verkleinerung der Ionenkugeln. Wir wollen nunmehr versuchen, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden.

Wir haben durch die Betrachtung der Fluiditäten erwiesen, dass die Flüssigkeiten in den Gemischen nicht stärker associiert sind, als in den reinen Lösungsmitteln. Es kann also — wenn wir die Hypothese von Dutoit und Aston annehmen, dass das Dissociationsvermögen mit der Association des Lösungsmittels zunimmt — das Maximum nicht von einer Zunahme der Dissociation in der Mischung herrühren. Calciumnitrat z. B. weist ein ausgeprägtes Maximum der Leitfähigkeit in Gemischen von Alkohol und Aceton auf, obwohl die Dissociation des Calciumnitrats in reinem Aceton sehr klein ist. Es ist nun sehr unwahrscheinlich, dass das Aceton die Dissociation des reinen Alkohols vergrössert, ohne mit ihm Komplexe zu bilden. Ferner besitzen wir die von Jones und Carroll gefundene Tatsache, dass selbst im Falle Alkohol—Wasser, wo man weiss, dass molekulare Aggregationen statthaben, — die Zunahme der Dissociation kleiner ist als die Versuchsfehler. Weiterhin könnten wir, wenn das 75%ige Gemisch das höchste Dissociationsvermögen besitzt, nicht erwarten, dass das Maximum mit abnehmender Konzentration des gelösten Stoffes von dem 25%igen Gemisch zur 75%igen Mischung hinwandert. Dies trifft aber für Lithiumnitrat in Alkohol—Acetongemischen zu. Endlich müsste das Maximum der Leitfähigkeit sich in den konzentriertesten Lösungen von Kaliumjodid in Gemischen von Aceton und den Alkoholen bemerkbar machen, was den Tatsachen durchaus widerspricht. Wir nehmen deshalb versuchsweise die Anschauung an, dass das Maximum der Leitfähigkeit in erster Linie von einer Änderung der Dimensionen der Ionenkugeln herrühre.

Die Bestimmung der Dissociation des Lithiumnitrats in reinem

Alkohol, in reinem Aceton und in einem 75%igen Gemisch dieser Lösungsmittel würde ein sehr wichtiges Entscheidungsmittel bieten. Durch die Freundlichkeit des Herrn L. McMaster, der diesen Punkt für Aceton und Äthylalkohol untersucht hat, können wir die untenstehenden Tabellen veröffentlichen.

Tabelle 93.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in reinem Aceton bei 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 25° korr. |
|---|---|
| 2000 | 55·28 |
| 2500 | 62·87 |
| 3000 | 66·42 |

Tabelle 94.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in einem Gemisch von 75% Aceton und Äthylalkohol bei 25°.

| | |
|---|---|
| 2000 | 92·66 |
| 2500 | 100·55 |
| 3000 | 101·88 |

Tabelle 95.

Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in reinem Äthylalkohol bei 25°.

| | |
|---|---|
| 2000 | 37·01 |
| 2500 | 41·04 |
| 3000 | 41·48 |

Die Leitfähigkeit des bei diesen Versuchen benutzten Acetons betrug $1{\cdot}516.10^{-6}$; die des reinen Alkohols $0{\cdot}857.10^{-6}$.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die vollständige Dissociation nur im reinen Alkohol nahezu erreicht wird, und dass das Gemisch etwa derart dissociiert ist, wie wir es nach dem Gesetz der Mittelwerte erwarten müssen. Es sei darauf hingewiesen, dass das Maximum sehr ausgeprägt ist.

Die Schlussfolgerungen, welche Dutoit und Friderich, sowie Jones und Carroll zogen, — nämlich, dass die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der innern Reibung und direkt proportional dem Associationsfaktor des Lösungsmittels (oder der Grösse der Dissociation) seien, sind unvollständig. Es müssen hierbei noch die Grössenänderungen der Ionenkugeln in Betracht gezogen werden.

An den Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat in Aceton—Wassergemischen zeigt die Abnahme der Fluidität sich von neuem. Wir bemerken jedoch, dass das Vermögen des Acetons, kleinere oder symmetrischere Ionenkugeln hervorzubringen durch die Substitution von Wasser für den Methylalkohol oder Äthylalkohol, nicht berührt wird

Praktisch alle Verdünnungen der 75%igen Mischung von Aceton und Wasser zeigen eine entschiedene Erhebung der Leitfähigkeitskurve über das hinaus, was wir nach den Messungen an Kaliumjodid erwarten durften. Dass eine Zunahme der Dissociation sich in solcher Weise kenntlich machen sollte, ist zweifelhaft, — wodurch unsere Theorie eine Stütze erfährt.

Jones und Lindsays Ergebnisse mit Lithiumnitrat in Gemischen von Wasser und Methylalkohol zeigen diesen Einfluss nicht, da das Aceton in dieser Hinsicht eigentümlich und besonders wirkt. Das Aceton verhält sich aber auch nach andern Richtungen hin aussergewöhnlich.

Hier könnten wir die Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenken, dass Lithium ein sehr langsam sich bewegendes Ion bildet, d. h. ein Ion mit grosser Kugel, — während Kalium ein verhältnismässig schnellbewegliches Ion, d. h. eins mit kleiner Ionenhülle entstehen lässt. Die benutzten Anionen weichen voneinander nicht erheblich ab. Calcium bildet ein Ion, dessen Wanderungsgeschwindigkeit zwischen denen von Lithium und Kalium liegt. Deswegen hielten wir es für zweckmässig, die Leitfähigkeiten von Calciumnitrat in allen den Gemischen zu bestimmen, genau, wie wir es an den andern Salzen getan hatten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Tendenz zu einem Maximum der Leitfähigkeit in den Gemischen wirklich sehr ausgeprägt ist. Weiterhin lassen sie erkennen, dass Calciumnitrat in den gleichen Lösungsmitteln in ganz anderer Weise dissociiert ist, als Lithiumnitrat. Calciumnitrat ist in Wasser und Methylalkohol sehr weitgehend dissociiert, sehr viel weniger dagegen in Äthylalkohol und noch weniger in Aceton. Trotz aller dieser Unterschiede sind wir erstaunt über die Tatsache, dass das grösste Auseinandergehen doch dazu neigt, in der 75%igen Mischung deutlich zu werden. Besonders gilt dies für Aceton und Wasser als Lösungsmittel.

Wenn wir nunmehr unsere Aufmerksamkeit auf die konzentrierten Lösungen lenken, so finden wir, dass die Neigung zur Ausbildung eines Maximums sehr schwach oder gar nicht vorhanden ist. Wenn unsere Erklärung zutrifft, dann ist beim Anwachsen der Konzentration des Salzes weniger von dem Lösungsmittel für die Bildung von Ionenhüllen frei, oder es wird im Falle von Gemischen, die die grossen Hüllen der verdünnten Lösungen zu verkleinern streben, die Massenwirkung des Lösungsmittels vermindert.

Calciumnitrat ist in seinem Verhalten ein Mittelding zwischen Kaliumjodid und Lithiumnitrat. Es scheint angebracht zu sein, dies

mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Zusammenhang zu bringen. Es würde interessant sein, die Versuche mit Natrium — dessen Ion eine geringe Wanderungsgeschwindigkeit hat — vorzunehmen, doch ist, wie wir bereits zeigten, Natriumjodid für diesen Zweck unbrauchbar.

## Zusammenfassung.

1. Wir haben Fluiditäten von Gemischen aus Aceton und Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser, sowie die einiger Lösungen von Calciumnitrat in diesen Gemischen gemessen.

2. Wir haben weiter die Leitfähigkeiten von Lösungen verschiedener Konzentration von Lithiumnitrat, Kaliumjodid und Calciumnitrat in den obigen Mischungen bestimmt.

3. Diese Leitfähigkeiten weisen im Falle der Aceton—Wassergemische ein bereits früher von andern Forschern beobachtetes Minimum der Leitfähigkeit auf. Weiterhin wurde gezeigt, dass dieses Minimum der Leitfähigkeit in engem Zusammenhang mit dem an den betreffenden Gemischen beobachteten Fluiditätsminimum steht, doch zeigen die Leitfähigkeitskurven der verschiedenen Salze ausgeprägte Unterschiede.

4. In Gemischen von Aceton mit den Alkoholen besitzen die Fluiditäten Grössen, wie wir sie nach dem Gesetz der Mittelwerte erwarten sollten, d. h. die Fluiditätskurve stellt nahezu eine gerade Linie dar. Aus dieser Tatsache zogen wir den Schluss, dass Aceton und die Alkohole (soweit sie untersucht wurden) beim Mischen keine komplexern Aggregate entstehen lassen, als schon vor dem Mischen bestanden.

5. Die Leitfähigkeiten des Kaliumjodids in Gemischen von Aceton mit Methyl-, bzw. Äthylalkohol entsprechen gleichfalls den auf das Gesetz der Mittelwerte sich gründenden Erwartungen, — die Leitfähigkeitskurven stellen für alle Verdünnungen nahezu gerade Linien dar. Des weitern wurde gezeigt, dass die Leitfähigkeit in engem Zusammenhang mit der Fluidität steht.

6. Lithiumnitrat und Calciumnitrat dagegen zeigen ein sehr ausgeprägtes Maximum der Leitfähigkeit in Gemischen von Aceton und Methyl-, bzw. Äthylalkohol. Dies war ersichtlich eine unerwartete Beobachtung. Zu ihrer Erklärung wurden alle Faktoren gesammelt, die vermutlich Einfluss haben konnten. Nach Verwerfen einiger musste die Erklärung entweder in einem Wachstum der Dissociation, wodurch eine grössere Anzahl von Ionen entsteht, oder in einer Verminderung der Grösse der in der Lösung bereits vorhandenen Ionenhüllen bestehen.

Es wurde gezeigt, dass man durch die folgenden Erwägungen eine dieser noch möglichen Erklärungen ausschalten konnte:

1) Die Fluidität der Aceton—Alkoholgemische zeigt, dass eine Zunahme der molekularen Aggregation nicht statthat, weswegen nicht zu erwarten ist, dass die Dissociation zunimmt (unter der Annahme der Hypothese von Dutoit und Aston).

2) Jones und Carroll haben gezeigt, dass selbst im Falle Alkohol—Wasser praktisch kein Dissociationszuwachs in den Gemischen zu bemerken ist.

3) Des Weitern wandert das Maximum von dem 25%igen Gemisch bei den konzentrierten Lösungen für die verdünntern Lösungen zu der 75%igen Mischung. Wenn in einem bestimmten Gemisch das Dissociationsvermögen am grössten wäre, würde dies nicht zu erwarten sein.

4) Kaliumjodid zeigt keine Neigung zur Ausbildung eines Maximums der Leitfähigkeit, selbst nicht in der konzentriertesten untersuchten Lösung.

5) Neueste, bei sehr grossen Verdünnungen angestellte Messungen haben keinen grossen Unterschied zwischen dem Dissociationsvermögen der Gemische und denen der reinen Lösungsmittel erkennen lassen.

7. Wir halten uns deshalb zu dem Schlusse berechtigt, dass das Maximum der Leitfähigkeit von einer Änderung der Dimensionen der Ionenhüllen herrührt.

8. Der von Dutoit und Friderich, sowie von Jones und Carroll gezogene Schluss, dass die Leitfähigkeit proportional der Dissociation und umgekehrt proportional der innern Reibung sei, ist, wie gezeigt wurde, unvollständig, da er die möglichen Grössenänderungen der Ionenhüllen nicht berücksichtigt.

9. Die Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat und Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser zeigen trotz der grossen Verminderung der Fluidität doch wieder die Neigung zu einem Maximum.

10. Endlich wurde ausgesprochen, dass die Tendenz zur Ausbildung eines Maximums der Leitfähigkeit vom Kaliumjodid über Calciumnitrat zum Lithiumnitrat hin zunimmt, welch letzteres die fraglichen Wirkungen am deutlichsten zu zeigen scheint. Dies lässt sich mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Zusammenhang bringen.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

---

# Der Arbeitsanteil des Herrn W. Biltz an der gegenwärtigen Hydrattheorie.

Von

**Harry C. Jones**[1]).

Da in der Wissenschaft die Frage nach der Priorität einer nützlichen Vorstellung geringere Wichtigkeit besitzt, als die Vorstellung selber, würde ich diese Zeilen am liebsten ungeschrieben gelassen haben. Da nun aber Herr W. Biltz sich veranlasst gesehen hat, die Frage nach der Priorität bezüglich der neuern Theorie von den Hydraten in wässeriger Lösung anzuschneiden, ist es nur recht und billig, dass die Tatsachen in ihrem vollen Umfange bekannt gegeben werden. In dem vorliegenden Falle ist dies sehr leicht auszuführen, da sie sich in wohlbekannten und leicht zugänglichen wissenschaftlichen Zeitschriften finden.

In dieser Zeitschrift[2]) sagt Herr W. Biltz das Folgende:

„Die Hydrattheorie stützt sich im wesentlichen auf die Existenz der kryoskopischen Anomalien in konzentrierten Lösungen, auf deren regelmässigen Zusammenhang mit der chemischen und physikalischen Natur der Substanzen und ihrer sonst bewiesenen Additionsfähigkeit, besonders für Wasser, sowie der Verminderung der Anomalie bei Siedepunktsbestimmungen. Diese und andere Gesichtspunkte sind von mir bereits 1902 auf Grund eines allerdings viel kleinern, aber zureichenden Versuchsmaterials in dieser Zeitschrift aufgestellt worden[3]). Herr Jones hat wenig mehr hinzugefügt, als eine Bestätigung dessen, den Hinweis auf einen Zusammenhang von Ausscheidungstemperatur und Wassergehalt kristallisierter Salze und gewisse für Wasseraddition sprechende Farbänderungen, auf die zuerst Lewis seine Aufmerksamkeit gelenkt hat."

Hierin ist klar ausgesprochen, dass W. Biltz und nicht ich der Urheber der gegenwärtigen Auffassung der Hydrate sei, und dass ich wenig mehr tat, als seine Anschauungen bestätigen.

Ob dies nun zutreffend ist oder nicht, das mögen die nun folgenden Tatsachen entscheiden:

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Diese Zeitschr. **56**, 463 (1906).

[3]) Diese Zeitschr. **40**, 185 (1902).

Die gegenwärtige Hydrattheorie hat sich direkt aus Beobachtungen ergeben, die in meinem Laboratorium im Jahre 1899 gemacht wurden, dass nämlich konzentrierte Lösungen von Elektrolyten unerwartet grosse Gefrierpunktserniedrigungen in Wasser ergeben. Diese Beobachtungen wurden von Jones und Ota[1]) begonnen und von Jones und Knight[2]) fortgeführt.

Die erste Abhandlung, die sich direkt mit dem Hydratproblem befasste, wurde von Jones und Chambers[3]) im Februar 1900 veröffentlicht; d. h. mehr als zwei Jahre, bevor Herr W. Biltz auch nur eine Zeile publiziert hatte, die mit dem Hydratproblem zu tun hatte.

Auf der ersten Seite ihrer Abhandlung stellen Jones und Chambers fest, dass: „Jones und Knight die Arbeit von Jones und Ota auf eine Anzahl von Doppelchloriden und -bromiden ausdehnten und wiederum den Versuch machten, die Gefrierpunktsmethode im selben Zusammenhang anzuwenden. Sie fanden ebenfalls unbefriedigende Ergebnisse für eine Anzahl von Doppelsalzen und stellten für gewisse Salze fest, dass die Gefrierpunktserniedrigung gleichsinnig mit dem Wachsen der Konzentration von einer gewissen Verdünnung an zunahm und dann von diesem Punkte aus, gleichsinnig mit dem Wachstum der Verdünnung erwartungsgemäss zunahm. Das Wachstum der molekularen Gefrierpunktserniedrigung wurde bei grossen Konzentrationen sehr deutlich, ja manchmal so ausgeprägt, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einer normalen Lösung ebenso gross oder gar grösser wurde, als sie theoretisch hätte sein können, wenn die Gesamtmenge des Salzes vollständig dissociiert gewesen wäre."

„Diese Erscheinung lohnte ersichtlich eine sorgfältige Erforschung, weswegen wir die Untersuchung begannen, über die im folgenden berichtet werden soll."

(„Jones and Knight extended the work of Jones and Ota to a number of double chlorides and bromides, and again attempted to apply the freezing-point method in the same connection. They also obtained unsatisfactory results in the cases of a number of double salts, and found for some of the constituents that the molecular lowering increased with increase of concentration from a certain dilution, and then increased again from this point with the dilution, as would be exspected. The increase in the molecular lowering became very marked at great con-

[1]) Amer. Chem. Journ. **22**, 5 (1899).

[2]) Amer. Chem. Journ. **22**, 110 (1899).

[3]) Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900).

centrations; indeed, so pronounced that the molecular lowering of the anormal solution was as great as, or greater than, the theoretical molecular lowering when all of the salt was completely dissociated.

This was evidently a phenomenon worthy of careful study, and we undertook the investigation which will now be described.")

Nachdem sie die Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeiten von fünf Stoffen gemessen hatten, gelangten Jones und Chambers[1]) zu der folgenden Frage:

„Wie ist es nun möglich, diesen anomal grossen Gefrierpunktsdepressionen Rechnung zu tragen? Ein einziger Weg erscheint uns hier möglich. In konzentrierten Lösungen müssen diese Chloride und Bromide einen Teil des Wassers aufnehmen, der dann mit ihnen Komplexverbindungen bildet und so für die Gefrierpunktserniedrigung unwirksam gemacht ist. Die wahrscheinlich sehr unstabile Verbindung, die durch die Vereinigung eines Moleküls Chlorid oder Bromid mit einer grossen Anzahl von Molekülen Wasser entsteht, wirkt als Einheit, als ein Molekül bei der Erniedrigung des Gefrierpunktes vom überbleibenden Wasser. Die gesamte Wassermenge jedoch, die als Lösungsmittel wirkt, wird um die durch die Chlorid- oder Bromidmolekeln festgehaltene Menge Wasser vermindert. Die Gefrierpunktserniedrigung ist also anomal gross, weil ein Teil des Wassers nicht länger als Lösungsmittel wirkt, sondern mit den Chlorid- oder Bromidmolekülen verbunden ist. Durch die Annahme, dass ein Molekül des Haloides in Verbindung mit einer grossen Anzahl von Wassermolekülen ist, vermag man alle bislang gefundenen Gefrierpunktszahlen zu erklären."

(„How is it then possible to account for these abnormally great depressions of the freezing-point? There appears to us to be only one way. In concentrated solutions these chlorides and bromides must take up a part of the water, forming complex compounds with it, and thus removing it from the field of action as far as freezing-point lowering is concerned. The compound, which is probably very unstable, formed by the union of a molecule of the chloride or bromide with a large number of molecules of water, acts as a unit or as one molecule in lowering the freezing-point of the remaining water. But the total amount of water present which is now acting as solvent, is diminished by the amount taken up by the chloride or bromide molecules. The lowering of the freezing-point is thus abnormally great because part of the water is no longer present as solvent, but is in combination with

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 103 (1900).

the chloride or bromide molecules. By assuming that a molecule of the halide is in combination with a large number of molecules of water it is possible to explain all of the freezing-point results obtained.")

Sie schlossen ihre Abhandlung[1]) mit der Feststellung: „Wir schlagen vor, diese Untersuchung auf eine viel grössere Zahl von hygroskopischen Stoffen auszudehnen, um festzustellen, ob eine Beziehung zwischen dieser Eigenschaft (der hygroskopischen Natur) und den anomalen Gefrierpunktserniedrigungen, wie sie sich in dieser Arbeit beschrieben finden, besteht."

(„We propose to extend this investigation to a much larger number of hygroscopic substances to ascertain, wether there is any relation between this property (hygroscopic nature) and abnormal freezing-point lowerings such as recorded in this paper.")

Die nächste Untersuchung wurde von Chambers und Frazer[2]) in unserm Laboratorium auf Anregung von Jones und unter seiner Leitung ausgeführt, und die Ergebnisse im Juni 1900 veröffentlicht. Sie erweiterten die erste Untersuchung auf sieben andere Stoffe und schlossen[3]), dass „es nach den obigen Versuchsergebnissen den Anschein habe, als ob die Annahme von Jones und Chambers, mit der man die durch eine Anzahl von Elektrolyten bedingten Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers erklären könnte, im wesentlichen durch die Tatsachen bewahrheitet werde. In Besonderheit scheint sie die einzige bislang mögliche Erklärung zu sein, mit der man bei Berücksichtigung sowohl der Gefrierpunktserniedrigungen, wie auch der Leitfähigkeitszahlen dieser konzentrierten Lösungen auskommt. Zurzeit scheinen wir zu dem Schluss gezwungen zu sein, dass in den sehr konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte eine Art von Verbindung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und dem Lösungsmittel statthat."

(„It seems from the above results that the suggestion of Jones and Chambers to account for the minimum in the molecular lowering of the freezing-point of water produced by a number of electrolytes, is in the main substantiated by the facts. Indeed it seems to be the only explanation possible at present, if we take into account both the freezing-point lowering and conductivity of these concentrated solutions. At present we seem forced to the conclusion, that in the very concentrated solutions of certain electrolytes there is some kind of union between the molecules of the dissolved substance and of the solvent.")

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **23,** 105 (1900).
[2]) Amer. Chem. Journ. **23,** 512 (1900).
[3]) Amer. Chem. Journ. **23,** 518 (1900).

Sie schreiben ferner, dass[1]): „es uns ganz möglich erscheint, dass Arbeiten der hier beschriebenen Art, wenn vielleicht auch nur in geringem Masse, zum Verständnis der konzentrierten Lösungen beitragen werden, und dass wir so es vielleicht herausbekommen, warum die Gesetze, die für verdünnte Lösungen Gültigkeit haben, bei den konzentriertern versagen. In dieser Hoffnung werden wir in der bezeichneten Richtung weiter arbeiten."

(„It seems to us quite possible, that work of the kind here described may help, if only a little, towards the understanding of concentrated solutions, and we may thus be able to find out why it is that the laws which obtain for dilute solutions do not hold in the more concentrated. It is with this hope in mind, that further work along the above line will be done.")

Im Jahre 1901 veranlasste ich F. H. Getman, ein systematisches Studium des Gebietes der konzentrierten Lösungen von Elektrolyten vom Standpunkte der Gefrierpunktserniedrigung zu beginnen, in der Annahme, dass gemäss wissenschaftlichem Gebrauche mir eine angemessene Frist zur Ausarbeitung des Gebietes, das zuerst in diesem Laboratorium erschlossen worden war, überlassen werde.

Als diese Arbeit halb fertiggestellt war, erschien eine Arbeit von Herrn W. Biltz[2]) im Frühling 1902, d. h. über $2^1/_4$ Jahr, nachdem meine erste Arbeit über diesen Gegenstand erschienen war, in der ich im wesentlichen die heutige Hydrattheorie vorgeschlagen hatte. So betrat Herr W. Biltz ein Gebiet, von dem er — man muss es billig annehmen — wusste, dass es durch uns erschlossen worden war, und wir auf ihm weiter arbeiteten, — da er in seiner Publikation auf die Arbeiten von Jones und Chambers, sowie von Chambers und Frazer Bezug nimmt und aus ihnen häufig zitiert.

Herr W. Biltz mass die Gefrierpunktserniedrigungen von je vier oder fünf Lösungen bei zwanzig bis fünfundzwanzig Stoffen und beschränkte seine Arbeit auf verhältnismässig verdünnte Lösungen. Die konzentriertesten seiner Lösungen ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 3 bis 4°. Die interessantern Beziehungen, die später bei den konzentriertern Lösungen sich fanden, konnten deswegen nach seiner Arbeit nicht einmal vermutet werden.

In der Diskussion der Ergebnisse berichtet Herr W. Biltz über die von mir mehr als zwei Jahre vorher vorgeschlagene Theorie mit den folgenden Worten[3]):

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 520 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **40**, 186 (1902). [3]) Diese Zeitschr. **40**, 214 (1902).

„In neuerer Zeit hat Jones[1]) von der Annahme einer Wasseraddition Gebrauch gemacht, um die abnormen Erscheinungen auf kryoskopischem Gebiete zu erklären, indem er folgerte, dass man ausnahmsweis hohe Molekulardepressionen durch eine Verringerung des als solchen aktiven Wassers erklären könne, und daher einen Teil des Wassers als gebunden betrachtet. Diese Annahme prüften einige Mitarbeiter Jones' durch Messungen an Substanzen, welche als hygroskopisch bekannt sind, und fanden das erwartete Verhalten. Bei der Diskussion der Theorie wird die Annahme gemacht, dass in verdünnten Lösungen diese Hydrate wieder zerfallen . . . ."

Sodann geht er dazu über, einen von mir angeregten Punkt zu kritisieren, ob nämlich diese Hydrate in verdünnter Lösung bestehen, ein Punkt, der zu jener Zeit wegen Mangel an ausreichendem Zahlenmaterial unmöglich endgültig zu entscheiden gewesen war. Es liegt wohl auf der Hand, dass dies ein verhältnismässig weniger wichtiger Punkt ist, der der Hauptfrage gegenüber durchaus verschwindet, ob nämlich überhaupt in wässerigen Lösungen Hydrate bestehen, was durch meine Arbeit mehr als zwei Jahre vorher höchst wahrscheinlich gemacht worden war.

Nachdem Herr W. Biltz aus dieser Nebensache möglichst viel gemacht hat, kommt er gegen Schluss seiner Abhandlung zu den folgenden Worten[2]):

„Die scheinbaren, nach osmotischen Methoden gefundenen Abweichungen elektrolytisch stark dissociierter anorganischer Salze vom Massenwirkungsgesetz lassen sich durch die Annahme des Auftretens gewisser chemischer Reaktionen beim Lösungsprozesse erklären, und zwar kommen als solche in erster Linie die Hydratation, ferner die Autokomplexbildung und die Hydrolyse in Betracht. Der Grad der Abweichung ist im allgemeinen abhängig von der mehr oder minder grossen Neigung der Ionen des betreffenden Salzes zur Komplexbildung. Ist die Neigung zur Komplexbildung auf ein Minimum gesunken, so erweist sich der experimentelle Befund mit dem Massenwirkungsgesetze in Übereinstimmung."

Nun ist wohl für jedermann klar, dass, soweit diese Feststellung des Herrn W. Biltz nicht selbstverständlich ist, sie im wesentlichen nichts anderes darstellt als meine Hydrattheorie, die ich zwei bis drei Jahre früher vorgeschlagen habe.

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 892 und 512 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **40**, 221 (1902).

Sowie diese Arbeit erschien, veröffentlichte ich eine vorläufige Mitteilung der Arbeit von Getman[1]). Ich drückte in derselben meine Überraschung darüber aus, dass Herr W. Biltz dieses Gebiet betreten hatte, ohne uns die Möglichkeit zu geben, das auszuarbeiten, was für eine erhebliche Anzahl von Stoffen zum ersten Male durch uns gefunden worden war.

Seit 1902 nun hat Herr W. Biltz nichts von irgendwelcher Wichtigkeit publiziert, was sich mit dem Hydratproblem befasst, während ich das Problem unermüdlich weiter bearbeitete, im Verein mit drei sehr fähigen, von der Carnegie-Institution mir zur Verfügung gestellten Assistenten, Getman, Basset und Uhler, und mehr als ein Dutzend Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlichte. Über ein Hundert typische Stoffe und fast eintausendfünfhundert Lösungen sind in das Bereich dieser Untersuchung gezogen worden, und vier unabhängige Beweise wurden zur Vervollkommnung meiner Hydratauffassung geführt.

In seiner jüngsten Veröffentlichung wendet sich Herr W. Biltz gegen meine Methodik zur Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate. Alle von ihm gegen meine Methodik erhobenen Einwände, sowie eine Anzahl von andern wurden bereits wiederholt in meinen eigenen Abhandlungen behandelt. Ich habe auch lediglich beansprucht, die näherungsweise Zusammensetzung der von verschiedenen Stoffen bei verschiedenen Verdünnungen gebildeten Hydrate zu berechnen, und habe entsprechend eine Anzahl meiner Arbeiten betitelt.

Ich will es Herrn W. Biltz überlassen, seine zu Anfang dieses Aufsatzes zitierte Aufstellung mit den folgenden, derselben Abhandlung entstammenden Worten in Einklang zu setzen:

„Ausdrücklich hervorzuheben ist, dass ich keinerlei Prioritätsansprüche erhebe . . . . . .“

Zum Schluss möchte ich noch hinzufügen, dass ich hiermit meinerseits die Diskussion mit Herrn W. Biltz für beendet ansehe.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **27**, 433 (1902).

Physikalisch-chemisches Laboratorium,
Johns Hopkins Universität,
September 1906.

# Die Winklersche Beziehung zwischen innerer Reibung und Gasabsorption.

Von

**M. Trautz und H. Henning.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Schon längere Zeit vor der letzten Veröffentlichung von L. W. Winkler[1]) haben wir begonnen, die von ihm aufgestellte Beziehung[2]) am vorhandenen Zahlenmaterial nachzuprüfen, um ein Urteil darüber zu gewinnen, ob weitere experimentelle Bearbeitung des Problems lohnend erscheine. Da nunmehr diese von L. W. Winkler selbst wieder in Angriff genommen wurde, so seien hier nur einige wenige Ergebnisse unserer Berechnungen wiedergegeben, die mit Winklers Resultaten teils nicht übereinstimmen, teils diese ergänzen. Gleichzeitig seien hinsichtlich der Berechnungsweise Winklers, sowie hinsichtlich seiner Schlüsse noch einige Bemerkungen zugefügt.

1. Ein Teil der Differenzen zwischen Winklers und unsern Ergebnissen rührt von der Verwendung verschiedener Werte für $\mu$ her (innere Reibung).

Winkler benutzte (Landolt, 2. Aufl.) Mittelwerte aus voneinander sehr differierenden Werten für $\mu$, die von verschiedenen Autoren bestimmt waren.

Die Werte, die Thorpe und Rodger angeben, erschienen uns auf Grund graphischer Darstellung als die genauesten. Wir haben sie durchweg benutzt.

2. Winkler hat in seiner Formel:

$$k = \frac{\mu_0 - \mu_1}{\mu_0} \cdot \frac{\beta_0}{\beta_0 - \beta_1} \sqrt[3]{M},$$

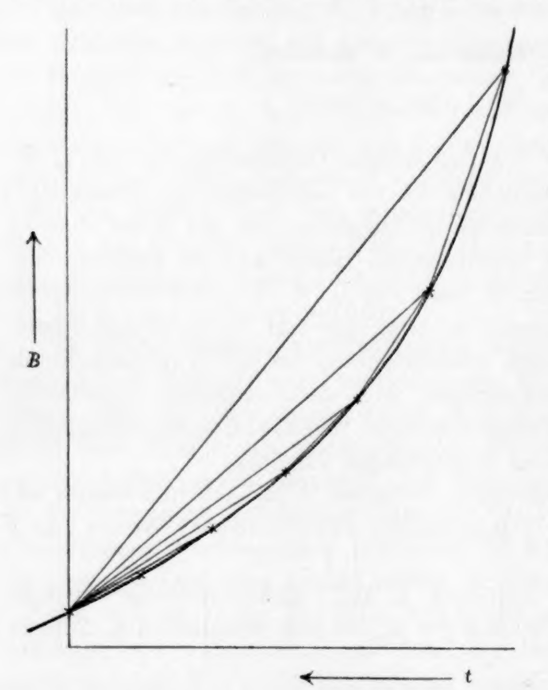
wo $k$ eine Konstante für dieselbe Flüssigkeit, $\mu_0$ und $\mu_1$ die innere Reibung der Flüssigkeit, $\beta_0$ und $\beta_1$ die Absorptionskoeffizienten des Gases in der Flüssigkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen, $M$ das Molekulargewicht des Gases bedeutet, ein ausgleichendes Rechnungsverfahren benutzt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **55, 344—354 (1906)**.

[2]) Diese Zeitschr. **9,** 171 (1892). Berichtigung **10, 144**.

Er benutzte bei derselben Gas-Flüssigkeitskombination als $\mu_0$ und $\beta_0$ stets Werte, die sich auf dieselbe Temperatur bezogen, auf 0°. Er hat also stets nicht die Sehnen von Punkt zu Punkt an die $\mu$-, bzw. $\beta$-Kurven gelegt, sondern von einem Punkt aus auf der $\mu$-Kurve Sehnen nach andern Punkten gezogen und ebenso von einem Punkt auf der $\beta$-Kurve die Sehnen nach den andern Punkten (siehe Fig.).




Auf diese Weise wird eine wenn auch noch so ungenaue Proportionalität verstärkt werden müssen.

3. Die Winklersche Beziehung wäre für **recht kleine** Temperaturintervalle in der Gestalt[1]):

$$K' = \frac{\mu_0 - \mu_1}{\mu_0} \cdot \frac{\beta_0}{\beta_0 - \beta_1}$$

selbstverständlich. Denn jede stetig mit dem Argument wachsende oder abnehmende Funktion lässt sich, wenn wir ihr Intervall klein genug nehmen, als etwa lineare Funktion ihres Arguments schreiben. Also ist für sehr kleine Temperaturintervalle für zwei mit der Temperatur gleichzeitig wachsende Funktionen die Aufstellung einer Proportionalität zwischen dem relativen Wachstum der einen und dem der andern ohne weiteres möglich. Das Intervall 0—60°, das Winkler benutzte, ist nun schon klein, aber dass die Proportionalität so genau wäre, wie sie Winkler fand, war nach der eben ausgeführten mathematischen Wahrscheinlichkeit doch nicht zu erwarten. Sie wird übrigens, wie die folgenden Tabellen zeigen, bei Berechnung der Sehnen von Punkt zu Punkt ganz wesentlich unvollkommener. **Es tritt** dann **meist ein Gang auf,** um so deutlicher, je grösser das Temperaturintervall.

---

[1]) Diese Zeitschr. **55,** **354** (**1906**).

4. Die Werte von $k$ liegen nicht bloss für die relativ engen Grenzen der Absorptionskoeffizienten von 0·01—60, sondern auch noch bei Absorptionskoeffizienten von ca. 1300, nämlich bei Ammoniak, in derselben Grössenordnung.

Zahlenmaterial.

| $t$ | $k$ | $t$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| | 1. Wasserstoff. $\mu$ von Thorpe und Rodger. $\beta$ von Winkler bestimmt. Vgl. Landolt-Börnstein-Tabellen. 3. Aufl. | | |
| 0— 5 | 4·11 ↑ | 35— 40 | 8·75 ↓ |
| 5—10 | 3·97 ↓ | 40— 45 | 9·03 ↓ |
| 10—15 | 4·44 ↑ | 45— 50 | 10·5 ↓ |
| 15—20 | 4·31 ↑ | 50— 60 | 37·0 ↓ |
| 20—25 | 3·91 ↓ | 60— 70 | ∞ [1]) ↓ |
| 25—30 | 4·19 ↓ | 70— 80 | ∞ |
| 30—35 | 6·34 ↓ | 80— 90 | ∞ |
| | | 90—100 | ∞ |
| | 2. Stickstoff. | | |
| 0— 5 | 4·87 ↑ | 35— 40 | 3·98 ↓ |
| 5—10 | 4·55 ↑ | 40— 45 | 4·41 ↓ |
| 10—15 | 4·53 ↑ | 45— 50 | 5·54 ↓ |
| 15—20 | 4·29 ↑ | 50— 60 | 7·71 ↓ |
| 20—25 | 4·08 ↑ | 60— 70 | ∞ [1]) ↓ |
| 25—30 | 3·84 ↑ | 70— 80 | ∞ |
| 30—35 | 3·76 (Minimum) | 80— 90 | ∞ |
| | | 90—100 | ∞ |
| | 3. Kohlenoxyd. | | |
| 0— 5 | 4·37 ↓ | 35— 40 | 5·12 ↓ |
| 5—10 | 5·63 ↑ | 40— 45 | 5·53 ↓ |
| 10—15 | 4·06 ↑ | 45— 50 | 5·59 ↓ |
| 15—20 | 4·01 ↑ | 50— 60 | 5·64 ↓ |
| 20—25 | 4·41 ↓ | 60— 70 | 12·5 ↓ |
| 25—30 | 4·71 ↓ | 70— 80 | 539 ↑ |
| 30—35 | 4·90 ↓ | 80-- 90 | 488 ↑ |
| | | 90—100 | 450 ↑ |
| | 4. Sauerstoff. | | |
| 0— 5 | 3·22 ↓ | 40— 45 | 4·48 ↑ |
| 5—10 | 3·06 ↓ | 45— 50 | 4·66 ↑ |
| 10—15 | 3·21 ↑ | 50— 60 | 5·34 ↑ |
| 15—20 | 3·20 ↓ | 60— 70 | 5·75 ↑ |
| 20—25 | 3·19 ↑ | 70— 80 | 7·90 ↑ |
| 25—30 | 3·34 ↑ | 80— 90 | 13·12 ↑ |
| 30—35 | 3·82 ↑ | 90—100 | 19·71 ↑ |
| 35—40 | 4·20 ↑ | | |

[1]) Die Werte für $\beta$ nehmen bei Winkler von 60° an nicht mehr ab.

| t | k | t | k |
|---|---|---|---|
| | 5. Stickoxyd. | | |
| 0— 5 | 3·93 ↓ | 35— 40 | 4·66 ↑ |
| 5—10 | 3·66 ↑ | 40— 45 | 4·84 ↑ |
| 10—15 | 4·17 ↑ | 45— 50 | 5·31 ↑ |
| 15—20 | 4·22 ↑ | 50— 60 | 7·22 ↑ |
| 20—25 | 4·23 ↑ | 60— 70 | 8·44 ↑ |
| 25—30 | 4·39 ↑ | 70— 80 | 9·77 ↑ |
| 30—35 | 4·50 ↑ | 80— 90 | 14·40 ↑ |
| | | 90—100 | 42·96 ↑ |
| | 6. Schwefelwasserstoff. | | |
| 0— 5 | 4·84 ↑ | 10—15 | 3·18 ↑ |
| 5—10 | 3·32 ↑ | 15—20 | 3·00 ↑ |
| | 7. Ammoniak. | | |
| 0— 5 | 1·89 ↓ | 0— 5 | 1·43 ↓ |
| 5—10 | 3·29 ↑[1] | 0—10 | 2·46 ↑ |
| 10—15 | 2·81 ↑ | 0—15 | 2·44 ↓ |
| 15—20 | 2·08 ↑ | 0—20 | 2·49 ↓ |
| 20—25 | 2·66 ↑ | 0—25 | 2·52 ↓[2] |

In allen diesen Fällen zeigen die $k$ einen meist ziemlich starken Gang. Desgleichen schon bei der ausgleichenden Winklerschen Berechnungsweise die übrigen von ihm untersuchten Gase: Argon, Helium, Brom, Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlenstoff, Acetylen, Chloroform, Äthylen, Propylen, Methan, Äthan.

Die von Winkler betonte Proportionalität ist also nur annähernd vorhanden, sie tritt zurück bei einwandfreierer Berechnung.

Um so mehr fällt aber die von Winkler entdeckte Tatsache auf, dass die Grösse $k$ trotz Variation des Absorptionskoeffizienten von ca. 0·01 bis 60, nach unserer Berechnung sogar von ca. 0·01 bis ca. 1300, sowie trotz Variation des Molekulargewichts von 2 bis 160 in derselben Grössenordnung bleibt.

[1]) Dies ist dieselbe Stelle, an der bei $H_2$ und $CO$ Abnormitäten auftreten.

[2]) Ammoniakwasser hat wahrscheinlich wesentlich andere $\mu$ als Wasser.

Universität Freiburg in Br., 6. Juni 1906.
Philos. Abteilg. des chem. Laboratoriums.

# Berichtigungen zu der Arbeit: „Über die Reduktion von Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydullösungen“

(Diese Zeitschrift **56,** 385. 1906).

Von

**Heinrich Goldschmidt** und **Moritz Eckardt.**

Unsere Arbeit ist unkorrigiert zum Abdruck gekommen und infolgedessen sind eine Reihe von sinnstörenden Druckfehlern enthalten, die wir korrigierend verbessern möchten.

Seite 389 ist die hydrolytische Konstante des Natriumstannits zu 0·000051 angegeben. Wie aus den mitgeteilten Versuchszahlen hervorgeht, ist sie aber **0·000031.**

Seite 396, Zeile 5 von oben heisst es „immer im Wasserstoffstrome“ statt „einer im Wasserstoffstrome“.

Ebendaselbst Versuch 229 soll stehen 14·43 ccm Jod = 0·00902 Atome *Sn*, statt 0·00952 Atome *Sn*.

Ebendaselbst Tabelle 220 B statt 72·5 ccm Zinnlösung 12·5 ccm Zinnlösung.

Seite 397, Versuch 228 soll stehen 0·1123 g-Atome *Cu* und 0·104 g-Atome *Sn*, statt 0·104 g-Atome *Cu* und 0·1123 g-Atome *Sn*. Ferner 200 ccm angesäuert, statt 20 ccm angesäuert. Ferner 20 ccm brauchten, statt „Wir brauchten“.

Seite 398, Versuch 221, heisst es 44·82 ccm $^1/_{10}$-norm. *HCl*, statt *NCl*.

Seite 399, Tabelle 229 A, ist für die letzten zwei Zahlen in der Kolonne 221 B einzusetzen 0·1509 und 0·1443, statt 0·01509 und 0·01443.

Ebendaselbst in Tabelle 235 ist in der drittletzten Zeile *k* statt *K* einzusetzen.

Seite 401, achtzehnte Zeile von oben Frank Lee Pyman statt Frank tee Pyman.

Ebendaselbst Zeile 14 von unten Natriumnitrit statt Natriumnitrat.

Seite 402, Zeile 10 von oben 0·005-norm. statt 0·05-norm.

Seite 403, Zeile 5 von oben ist nach „war.“ einzuschieben „bereitet wurden“.

Seite 404, Zeile 9 von oben ist nach „in angesäuerter Lösung“ einzuschieben „von Jod“.

Seite 406, Fussnote, erste Zeile: Udby statt Udley.

Seite 408, Zeile 11 von unten ist nach „Azoester“ einzuschieben „ungefähr 80%.

Seite 410, Zeile 13 von oben ist nach „Hydroxylaminderivat“ zu setzen „wenn auch nur in kleiner Menge“.

Seite 411, Zeile 13 von oben statt Kongy Rougy. Ebendaselbst Zeile 5 von unten ist nach „Salzsäure“ einzuschieben, „wenn auch nur langsam“.

Seite 412, Zeile 17 von oben 25° statt 75°.

Ebendaselbst Zeile 3 von unten „Nitrotoluolsulfosäure" statt „Nitrophenolsulfosäure".

Seite 414, Zeile 15 von oben ist für „Schwefelsäure" einzusetzen „Salzsäure". Ebendaselbst Zeile 18 „in Wasser" statt „im Wasser".

Seite 417, Zeile 8 von oben ist nach „Herstellung" einzuschieben „von". Ebendaselbst Zeile 10 statt „der vorigen Zinnlösung" „der vorrätigen Zinnlösung".

Seite 418, Zeile 13 von oben: der Satz soll heissen: „Hier sei übrigens auf eine Ungenauigkeit in den Natrongehalten hingewiesen, welche davon herrührt, dass beim Titrieren des Natrons in den Vorratslösungen ausser dem freien und dem an Zinnoxydul gebundenen Natron auch das an Zinnoxyd gebundene mittitriert wird, u. s. f.

Seite 422, Tabelle 161: $c = 0{\cdot}0944$ statt $0{\cdot}0044$.

Ebendaselbst Tabelle 131: $c = 0{\cdot}0866$ statt $0{\cdot}866$.

Seite 426, letzte Zeile ist nach „Titration" einzuschieben „erfolgte".

Seite 433, vorletzte Zeile ist „und besonders mit der weiter unten gegebenen graphischen Darstellung" wegzulassen.

Seite 434, erste Zeile ist „und der weiter unten mitgeteilten Kurve über die Änderung der Geschwindigkeit mit wachsender Alkalikonzentration" wegzulassen.

Seite 435, Tabelle 186, zweite Kolonne ist statt $x$ $b$ zu setzen.

Seite 437, Zeile 14 von oben „Einwirkung durch Salzsäure" statt Einwirkung der Salzsäure".

Ebendaselbst Zeile 21 statt reduziert „oxydiert".

Seite 440, Zeile 15 von unten $SnHO_2'$ statt $SHO_2'$.

Seite 441, Zeile 19 von oben „einer Natriumverbindung" statt „eine Natriumverbindung".

Seite 442, Zeile 20 von oben $\frac{[SnO_2HNa][NaOH]}{[SnO_2Na_2]} = \varkappa$ statt $x$.

Ebendaselbst Zeile 14 von unten $\varkappa\ 3{\cdot}8$, statt $K\ 3{\cdot}8$.

Seite 443, Gleichung (3) lautet $\frac{c\,(b-x-\xi)}{\xi} = \varkappa$ statt $\frac{c\,(b-x-\xi)}{\xi} = K$.

Seite 444, Zeile 13 von oben $SnO_2Na'$ statt $SnO_2Na$.

Seite 445, Zeile 4 von oben $\varkappa = \frac{3{\cdot}8\,K + cK'}{c + 3{\cdot}8}$ statt $\varkappa = \frac{3{\cdot}8\,K + cK'}{c + 38}$.

Seite 447. In Gleichung (9) ist statt $K$ $\varkappa$ zu setzen.

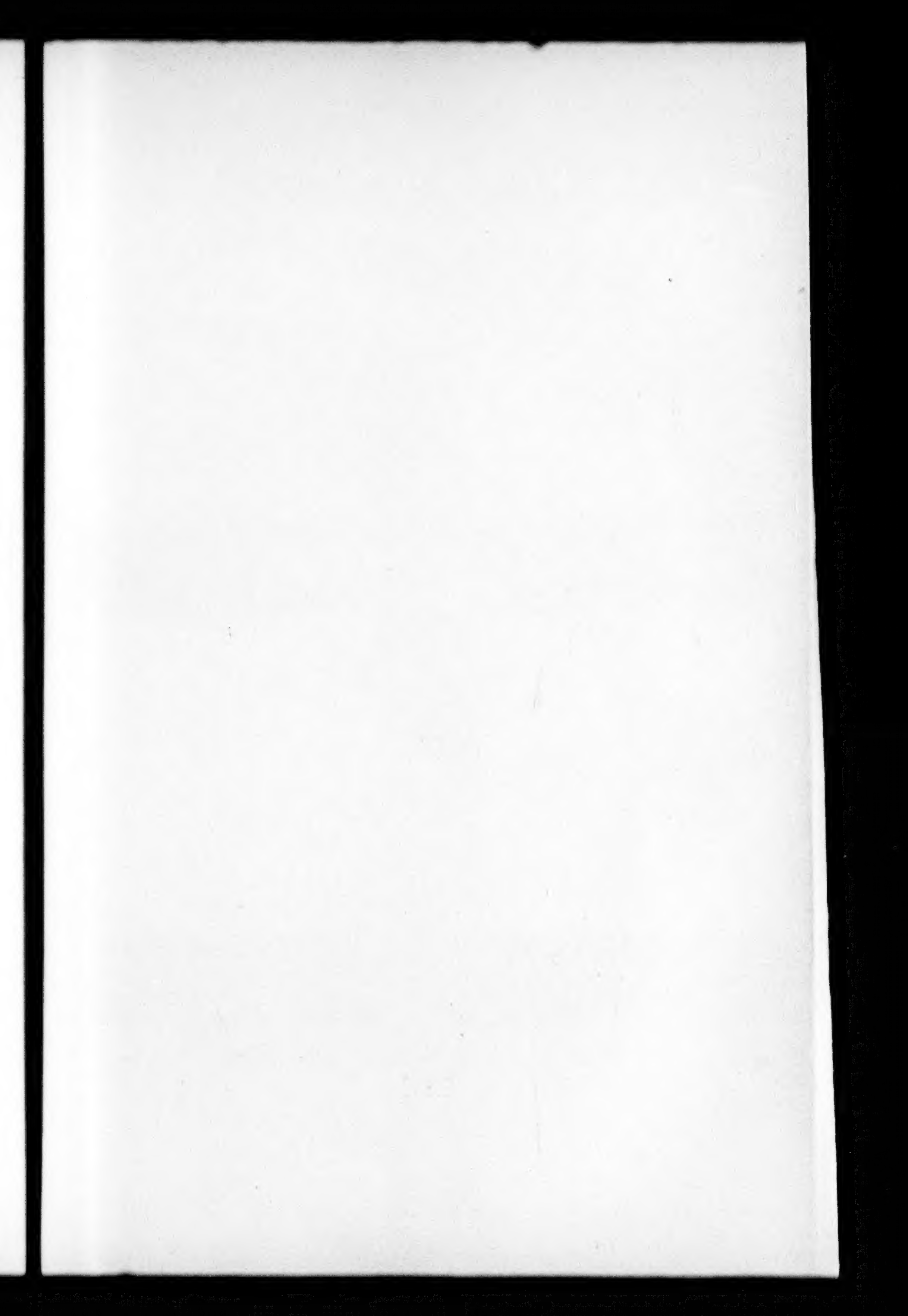
Ebendaselbst Fussnote, Zeile 1 $c - x - \xi$ statt $c - \chi - \xi$.

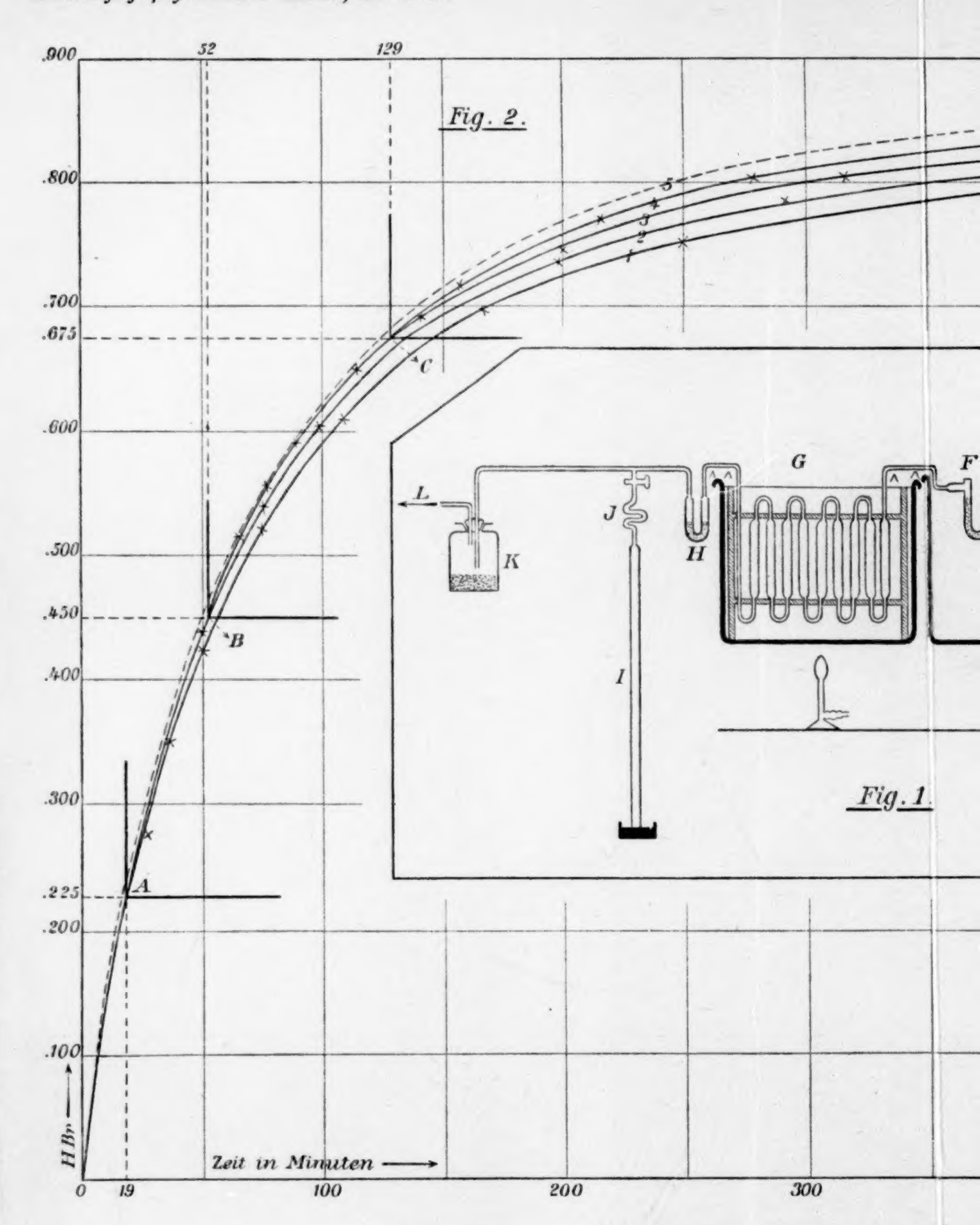
Seite 448, Zeile 11 von oben ist „nun" statt „nur" zu lesen.

Ebendaselbst Zeile 8 von unten ist statt $\chi$ zu setzen $x$.

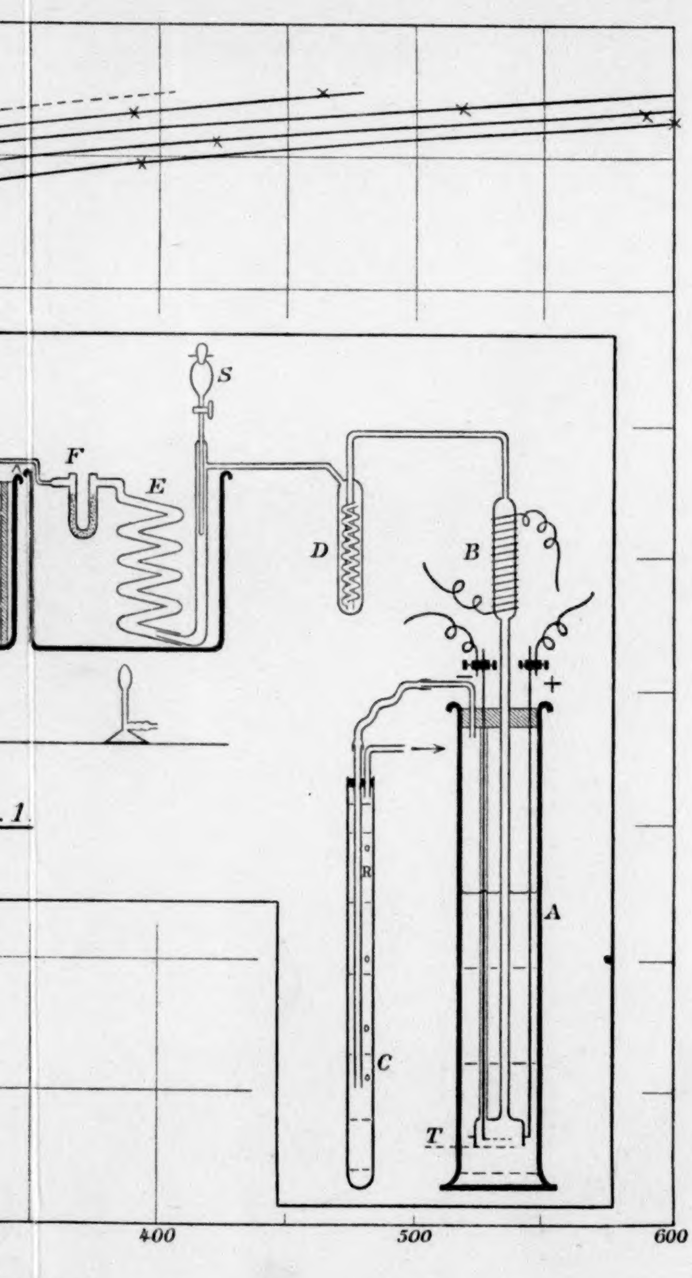
Ebendaselbst Zeile 9 von unten lautet die Gleichung $n = \frac{c}{c + \varkappa}$ statt $n = \frac{c}{c + x}$

Seite 449, Zeile 2 von oben statt „die sich bis auf die mit ganz starker Natronlauge" soll es heissen: „die sich bis auf die Versuche mit ganz starker Natronlauge".

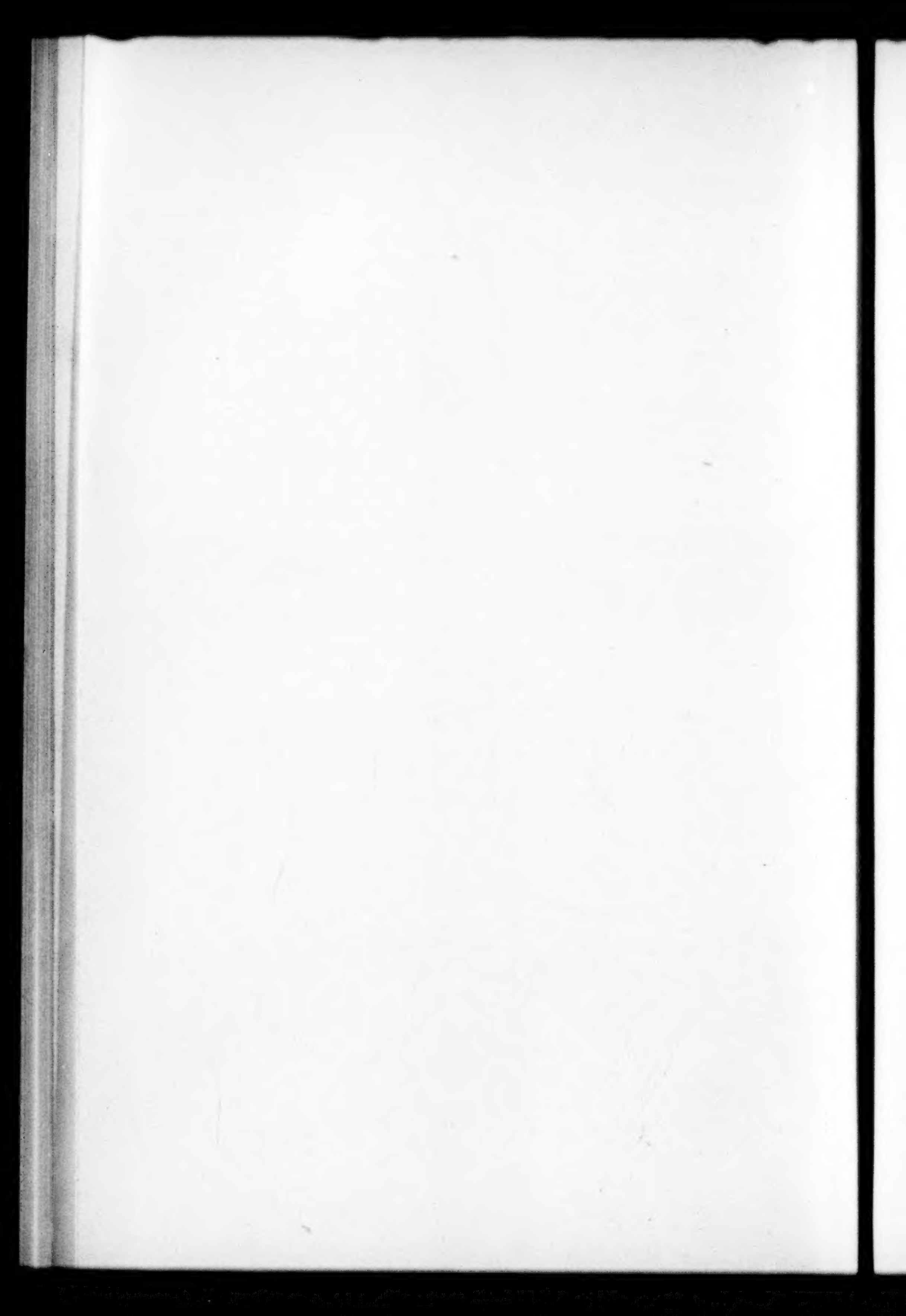





Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipz.




in Leipzig.



# Über Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsmittelgemischen Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton[1].

(Fortsetzung[2].)

Von

**Harry C. Jones, Eugene C. Bingham und Leroi McMaster.**

(Mit 50 Figuren im Text.)

## II. Abschnitt.

Arbeit von **Mc Master.**

### Apparat.

a. Leitfähigkeit.

Es wurde die Methodik nach Kohlrausch zur Bestimmung der Leitfähigkeit benutzt (Wheatstonesche Brücke, Telephoneinstellung, Induktionsspule). Der Brückendraht bestand aus Manganin und wurde vor Beginn der Arbeit nach der Methode von Strouhal und Barus[3]) kalibriert.

Die von Leeds & Co. angefertigten Widerstände wurden geeicht und auf 0·04 % genau befunden.

Die Leitfähigkeitszellen besassen die von Jones und Bingham angegebene Form. Diese besondere Form musste verwendet werden, weil mit Alkoholen und Aceton gearbeitet wurde. Sie bestanden aus Hartglas und waren mit eingeschliffenen Glasstopfen versehen. Die Glasrohre, an denen die Elektroden befestigt waren, waren sowohl in die obere wie untere Wand des hohlen Glasstöpsels eingeschmolzen. Durch die Verwendung dieser Zellen wurde die Verwendung von

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Diese Zeitschr. **57**, 193 (1906).

[3]) Wied. Ann. **10**, 326 (1880).

Gummi oder Wachs, die sich in den Lösungen aufgelöst haben würden, vermieden. Weiter verhindern sie die Verdampfung der flüchtigern Lösungsmittel und schützen die wasserfrei gemachten Alkohole und das Aceton vor der Feuchtigkeit der Bäder und der Luft.

Die Elektroden wurden in der von Whetham[1]) empfohlenen Weise behandelt. Sie wurden erst mit Platinschwarz überzogen und dann in der Gebläseflamme erhitzt. Mit Platinschwarz überzogene Elektroden adsorbieren ein wenig Salz aus Lösungen, das sie, wenn später Wasser oder verdünntere Lösungen in die Zellen gefüllt werden, wieder abgeben. Das durch das Erhitzen sich bildende graue Platin adsorbiert dagegen nicht merkliche Salzmengen, wie auch durch diese Behandlung die oxydierende Wirkung des Platinschwarzes vermieden wird.

Das Bad für 0° setzte sich aus einem innern und einem äussern Gefäss zusammen. Das innere Gefäss wurde mit feingestossenem, reinem Eis, das mit destilliertem Wasser angefeuchtet war, gefüllt. Das Bad für 25° besass die übliche Form. Der Rührer wurde mit einer Heissluftmaschine oder einer Rabeschen Wasserturbine angetrieben. Der Thermoregulator besass die von Ostwald angegebene Form. Die Thermometer waren auf Zehntelgrade genau. Büretten und Flaschen wurden nach der Methodik von Morse und Blalock[2]) sorgfältig geeicht.

b. Innere Reibung.

Der Apparat besass genau die von Ostwald und Luther[3]) beschriebene Form. Es wurde ein festgelegtes Volumen der Flüssigkeit, deren innere Reibung zu bestimmen war, in das Viskosimeter eingeführt. Die Flüssigkeit wurde durch mit Chlorcalcium oder konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Luft bis zu der über der Erweiterung befindlichen Marke heraufgedrückt. Dann wurde der Druck durch einen Mohrschen Quetschhahn an einem dickwandigen Gummischlauch entlassen. Die Ausflusszeit wurde an einer $^2/_{10}$ Sekunde zeigenden Rennuhr abgelesen.

Herr Arthur C. Macy hatte die Freundlichkeit, uns die besagte Walthamsche Uhr zu leihen.

Zur Berechnung der innern Reibung muss man das spezifische Gewicht der Lösung kennen. Zu diesem Zwecke benutzten wir das von Jones und Bingham verwendete Pyknometer. Es war derart konstruiert, dass es der grossen Ausdehnung der Alkohole und des Acetons Rechnung trug und Verdampfungsverluste ausschloss.

---

[1]) Phil. Trans. **94 A, 321** (1900).

[2]) Amer. Chem. Journ. **16, 479** (1894).

[3]) Physiko-chemische Messungen (2. Aufl.) S. **260**.

Ein grosses Batterieglas wurde mit feingestossenem, mit Wasser angefeuchtetem Eis angefüllt und als Nullbad verwendet. Das Eis wurde oft erneuert, um die Temperatur konstant zu erhalten. Für das $25^0$-Bad wurde ein fünflitriges Becherglas benutzt. Es wurde durch einen Heissluftmotor gerührt. Die Temperatur wurde auf $25^0$ gehalten und schwankte um weniger als $^1/_{10}{}^0$.

**Lösungsmittel.**

Wasser.

Das bei dieser Arbeit verwandte Wasser wurde nach der folgenden Methode gereinigt. Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde zunächst von Kaliumbichromat und Schwefelsäure destilliert. Dieses Wasser wurde erneut von saurem Kaliumbichromat und hierauf nochmals von Baryumhydrat abdestilliert. So gereinigtes Wasser ergab eine Leitfähigkeit von $1.10^{-6}$ bei $0^0$ und von $1{\cdot}5$ bis $2{\cdot}0.10^{-6}$ bei $25^0$.

Methylalkohol.

Der benutzte Methylalkohol war der beste im Handel erhältliche. Er wurde zuerst mit Calciumoxyd mehrere Tage lang gekocht, dann abdestilliert und wochenlang über wasserfreiem Kupfervitriol stehen gelassen. Vor seiner Verwendung wurde er von dem Kupfersulfat unter Benutzung eines Linnemannschen Fraktionieraufsatzes erneut destilliert. Vor Feuchtigkeit wurde er mit aller Sorgfalt bewahrt. Die ersten und letzten Anteile des Destillats wurden verworfen. Der Mittelwert der Leitfähigkeit betrug $1{\cdot}1.10^{-6}$ bei $0^0$ und $2.10^{-6}$ bei $25^0$.

Äthylalkohol.

Der Äthylalkohol war die beste erhältliche Sorte und wurde in derselben Weise, wie der Methylalkohol, gereinigt. Seine Leitfähigkeit betrug im Mittel $0{\cdot}6.10^{-6}$ bei $0^0$ und $1{\cdot}5.10^{-6}$ bei $25^0$.

Aceton.

Das Aceton wurde über geschmolzenem Chlorcalcium wochenlang getrocknet und mit einem Linnemannschen Fraktionieraufsatz abdestilliert. Seine Leitfähigkeit betrug $0{\cdot}4.10^{-6}$ bei $0^0$ und $0{\cdot}6.10^{-6}$ bei $25^0$.

Lösungen.

Bei der Bereitung der Lösungsmittelgemische wurden $x$ ccm eines Alkohols oder Aceton auf 100 ccm verdünnt. Eine solche Lösung wurde als $x$ $^0/_0$ige Lösung von Alkohol oder als $x$ $^0/_0$ig an Aceton bezeichnet. Da Aceton einen grossen Ausdehnungskoeffizienten hat, musste man die

Gemische bei gleicher Temperatur herstellen, nämlich 18°. Alkohol und Aceton wurden vor Herstellung der Mischung auf diese Temperatur gebracht.

Bei der Herstellung der Ausgangslösung wurde die genau abgewogene Salzmenge in einen Masskolben gebracht, dann nach Zufügen eines Teils des Lösungsmittels aufgelöst und dann bis zur Marke aufgefüllt. Wenn Wärme frei wurde, wurde die Lösung auf die oben bezeichnete Temperatur gebracht, ehe zur Marke aufgefüllt wurde. Die verschiedenen Konzentrationen wurden durch sukzessives Verdünnen der Ausgangslösung bereitet. Wo die benötigten Mengen zu klein waren, um ausreichende Genauigkeit sicherzustellen, wurde eine mittlere Lösung als Ausgangspunkt für die weitern Verdünnungen hergestellt.

### Leitfähigkeitsbestimmungen.

Bei allen Leitfähigkeitsbestimmungen wurden drei bis fünf verschiedene Widerstände benutzt. Die Werte für die molekulare Leitfähigkeit ($\mu_v$), welche in den Tabellen sich finden, sind deshalb die Mittelwerte verschiedener Beobachtungen. Die Bestimmung der Zellkonstante wurde nach der Methodik von Jones und West[1] ausgeführt. Auf diese Weise geeichte Zellen lieferten sehr genaue Ergebnisse. Die Konstanten wurden des öftern nachgeprüft. Bei Nichtbenutzung wurden die Zellen mit der Lösung nicht in Berührung gelassen, da sonst kleine Salzmengen von den Elektroden hätten adsorbiert werden können. Sie wurden auch nicht nach Trocknen mit Alkohol und Äther leer aufbewahrt, weil sich sonst durch die Einwirkung des Platins auf Alkohol oder Äther in Gegenwart von Luft Essigsäure hätte bilden können, sondern sie wurden bei Nichtgebrauch mit reinem, destilliertem Wasser gefüllt aufbewahrt.

Zur Bestimmung der Zellkonstante wurde eine $^1/_{50}$- und eine $^1/_{500}$-normale Lösung von Kaliumchlorid benutzt. Die Leitfähigkeit der erstern wurde zu 129·7 bei 25° angenommen. Für die $^1/_{500}$-norm. Lösung von Chlorkalium wurde 136·5 für den Wert von $\mu_v$ bei 25° angenommen.

In den nun folgenden Tabellen bedeutet:

$v$ = die Anzahl Liter der Lösung, in denen ein g-Mol des Salzes enthalten ist,

$\mu_v(0^0)$ = die molekulare Leitfähigkeit bei 0°,

$\mu_v(25^0)$ = die molekulare Leitfähigkeit bei 25°.

Die Temperaturkoeffizienten wurden durch Dividieren der Leitfähigkeitszunahme pro Grad mit der Leitfähigkeit bei der tiefern Tem-

[1]) Amer. Chem. Journ. **34**, 357 (1905).

peratur ermittelt. Die hierbei benutzte Formel ist:

$$\frac{\mu_v(25^0) - \mu_v(0^0)}{25} \cdot \frac{1}{\mu_v(0^0)}.$$

## Lithiumbromid.

Das bei dieser Arbeit benutzte Lithiumbromid stammte von Kahlbaum. Es enthielt keine nachweisbare Verunreinigung. Es wurde im Luftbade bei 159° getrocknet und dann im Exsikkator aufbewahrt. Jedesmal, wenn das Salz mit der Luft in Berührung gekommen war, wurde das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz wiederholt.

Tabelle 96.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 42·09 | 76·17 | 0·0324 |
| 5 | 45·33 | 83·33 | 0·0335 |
| 10 | 47·25 | 86·09 | 0·0329 |
| 50 | 51·43 | 95·62 | 0·0344 |
| 100 | 51·92 | 96·41 | 0·0342 |
| 200 | 53·27 | 99·51 | 0·0347 |
| 400 | 53·71 | 100·34 | 0·0347 |
| 800 | 55·45 | 104·81 | 0·0356 |
| 1600 | 56·12 | 106·23 | 0·0357 |

Tabelle 97.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Methylalkohol und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 24·46 | 49·86 | 0·0415 |
| 5 | 26·57 | 54·9 | 0·0426 |
| 10 | 27·52 | 57·46 | 0·0435 |
| 50 | 30·04 | 63·69 | 0·0448 |
| 100 | 30·50 | 64·78 | 0·0450 |
| 200 | 31·24 | 66·25 | 0·0448 |
| 100 | 31·65 | 66·65 | 0·0442 |
| 800 | 32·87 | 68·83 | 0·0438 |
| 1600 | 33·07 | 69·24 | 0·0437 |

Tabelle 98.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Methylalkohol und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 18·42 | 37·01 | 0·0404 |
| 5 | 20·57 | 41·58 | 0·0408 |
| 10 | 21·71 | 43·99 | 0·0410 |
| 50 | 24·24 | 49·46 | 0·0416 |

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 24·4 | 50·27 | 0·0424 |
| 200 | 25·16 | 51·74 | 0·0423 |
| 400 | 25·96 | 53·24 | 0·0420 |
| 800 | 26·42 | 54·48 | 0·0425 |
| 1600 | 26·91 | 55·15 | 0·0420 |

## Tabelle 99.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Methylalkohol und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 19·51 | 33·66 | 0·0290 |
| 5 | 21·67 | 38·31 | 0·0307 |
| 10 | 23·5 | 41·99 | 0·0314 |
| 50 | 27·05 | 48·68 | 0·0320 |
| 100 | 27·73 | 49·98 | 0·0321 |
| 200 | 28·92 | 52·29 | 0·0323 |
| 400 | 29·55 | 53·56 | 0·0325 |
| 800 | 30·22 | 55·29 | 0·0332 |
| 1600 | 31·35 | 57·59 | 0·0335 |

## Tabelle 100.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Methylalkohol bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 22·02 | 31·35 | 0·0169 |
| 5 | 30·55 | 42·57 | 0·0157 |
| 10 | 35·92 | 50·21 | 0·0159 |
| 50 | 46·48 | 64·92 | 0·0159 |
| 100 | 49·36 | 69·19 | 0·0161 |
| 200 | 52·51 | 73·62 | 0·0161 |
| 400 | 55·18 | 78·25 | 0·0167 |
| 800 | 57·45 | 82·56 | 0·0175 |
| 1600 | 57·63 | 83·64 | 0·0181 |

## Tabelle 101.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 42·09 | 24·46 | 18·42 | 19·51 | 22·02 |
| 5 | 45·33 | 26·57 | 20·57 | 21·67 | 30·55 |
| 10 | 47·25 | 27·52 | 21·71 | 23·5 | 35·92 |
| 50 | 51·43 | 30·04 | 24·24 | 27·05 | 46·48 |
| 100 | 51·92 | 30·5 | 24·4 | 27·73 | 49·36 |
| 200 | 53·27 | 31·24 | 25·16 | 28·92 | 52·51 |
| 400 | 53·71 | 31·65 | 25·96 | 29·65 | 55·18 |
| 800 | 55·45 | 32·87 | 26·42 | 30·32 | 57·45 |
| 1600 | 56·12 | 33·07 | 26·91 | 31·35 | 57·63 |

Tabelle 102.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 76·17 | 49·86 | 37·01 | 33·66 | 31·35 |
| 5 | 83·33 | 54·9 | 41·58 | 38·31 | 42·57 |
| 10 | 86·09 | 57·46 | 43·99 | 41·99 | 50·21 |
| 50 | 95·62 | 63·69 | 49·46 | 48·68 | 64·92 |
| 100 | 96·41 | 64·78 | 50·27 | 49·98 | 69·19 |
| 200 | 99·51 | 66·25 | 51·74 | 52·29 | 73·62 |
| 400 | 100·34 | 66·65 | 53·24 | 54·56 | 78·25 |
| 800 | 104·81 | 68·83 | 54·48 | 55·29 | 82·56 |
| 1600 | 106·23 | 69·24 | 55·15 | 57·59 | 83·64 |

Tabelle 103.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0·0324 | 0·0415 | 0·0404 | 0·0290 | 0·0169 |
| 5 | 0·0335 | 0·0426 | 0·0408 | 0·0307 | 0·0157 |
| 10 | 0·0329 | 0·0435 | 0·0410 | 0·0314 | 0·0159 |
| 50 | 0·0344 | 0·0448 | 0·0416 | 0·0326 | 0·0159 |
| 100 | 0·0342 | 0·0450 | 0·0424 | 0·0321 | 0·0161 |
| 200 | 0·0347 | 0·0448 | 0·0423 | 0·0323 | 0·0161 |
| 400 | 0·0347 | 0·0442 | 0·0420 | 0·0325 | 0·0167 |
| 800 | 0·0356 | 0·0438 | 0·0425 | 0·0332 | 0·0175 |
| 1600 | 0·0357 | 0·0437 | 0·0420 | 0·0335 | 0·0181 |

Die Tabellen 96 bis 103 (Fig. 23 und 24) zeigen, dass Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser ein ausgesprochenes Minimum in der Leitfähigkeitskurve aufweist. Das Minimum ist ausgeprägter bei 0° als bei 25°. Bei 25° tritt das Minimum in der 75%igen Mischung bis hinauf zu einer Verdünnung von $v = 100$ auf. Über diese Verdünnung hinaus tritt das Minimum nur bei der 50%igen Mischung ein. Bei 0° erscheint das Minimum überhaupt nur in dem 50%igem Gemisch. Wir bemerken weiter, dass bei 0° die Werte von $\mu_v$ für reinen Methylalkohol bei höhern Verdünnungen die Werte von $\mu_v$ der entsprechenden wässerigen Lösungen überschreiten.

Diese Punkte werden durch ein Studium der Figuren klar werden. In allen Fällen stellen die Kurven die molekularen Leitfähigkeiten bei sukzessiver Verdünnung dar.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit nehmen gleichsinnig mit der Verdünnung zu, auch sind sie in den Mischungen grösser, als in den reinen Lösungsmitteln, indem das Maximum in der 25%igen

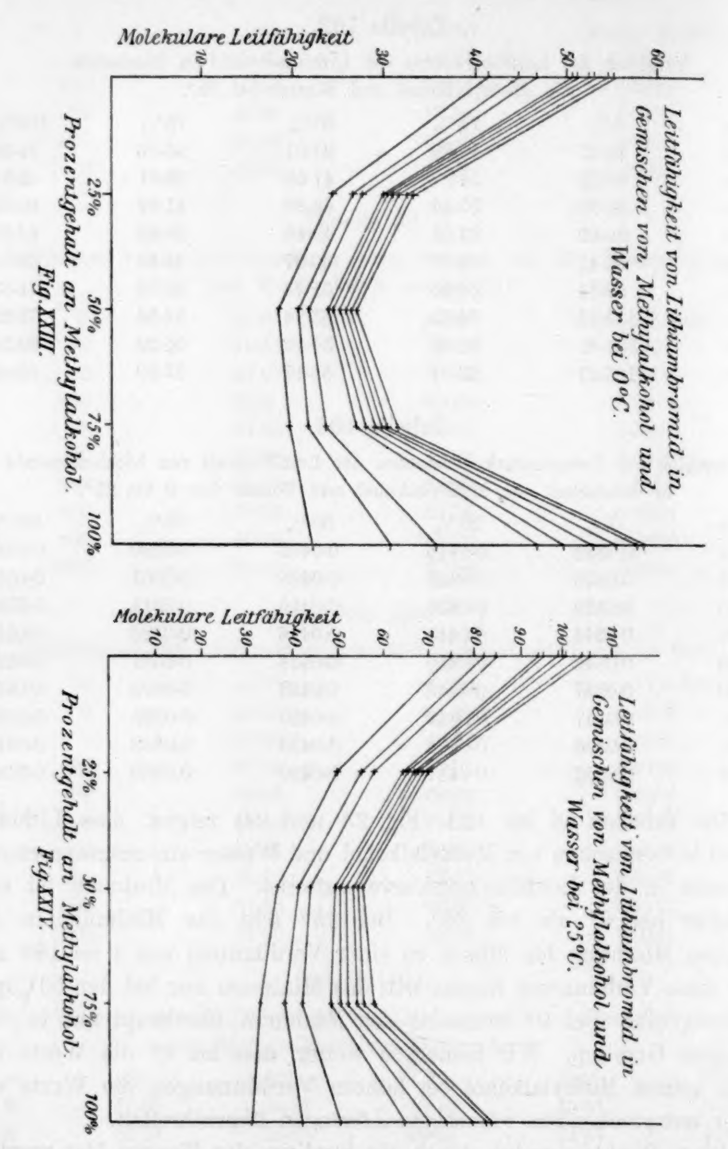


Fig. XXIII.

Fig. XXIV.

Mischung erscheint. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Salzen in Wasser nehmen im allgemeinen gleichsinnig mit der Verdünnung zu, wie Jones es bereits in einer neuern Arbeit ausgesprochen hat[1]).

[1]) Amer. Chem. Journ. **35, 445** (1906).

Tabelle 104.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 17·82 | 41·21 | 0·0525 |
| 5 | 18·92 | 45·03 | 0·0552 |
| 10 | 19·66 | 47·05 | 0·0557 |
| 50 | 21·60 | 52·52 | 0·0572 |
| 100 | 21·67 | 52·58 | 0·0570 |
| 200 | 22·09 | 54·37 | 0·0584 |
| 400 | 22·50 | 54·41 | 0·0567 |
| 800 | 24·51 | 56·46 | 0·0521 |
| 1600 | 25·72 | 57·1 | 0·0448 |

Tabelle 105.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 11·7 | 27·5 | 0·0540 |
| 5 | 12·48 | 29·51 | 0·0546 |
| 10 | 12·62 | 31·41 | 0·0595 |
| 50 | 13·71 | 35·41 | 0·0633 |
| 100 | 13·98 | 36·12 | 0·0633 |
| 200 | 14·34 | 37·26 | 0·0639 |
| 400 | 14·96 | 38·39 | 0·0626 |
| 800 | 15·77 | 39·94 | 0·0613 |
| 1600 | 16·06 | 40·01 | 0·0596 |

Tabelle 106.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 9·22 | 18·96 | 0·0424 |
| 5 | 10·55 | 22·11 | 0·0438 |
| 10 | 11·59 | 24·26 | 0·0437 |
| 50 | 11·87 | 25·62 | 0·0463 |
| 100 | 12·14 | 26·29 | 0·0466 |
| 200 | 12·77 | 27·66 | 0·0466 |
| 400 | 13·13 | 28·62 | 0·0472 |
| 800 | 13·62 | 29·78 | 0·0474 |
| 1600 | 13·83 | 29·91 | 0·0465 |

Tabelle 107.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 6·11 | 10·18 | 0·0266 |
| 5 | 8·67 | 14 | 0·0246 |

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 10·55 | 17·22 | 0·0253 |
| 50 | 14·40 | 23·28 | 0·0247 |
| 100 | 15·69 | 25·57 | 0·0252 |
| 200 | 17·29 | 28·26 | 0·0254 |
| 400 | 18·55 | 30·32 | 0·0254 |
| 800 | 19·71 | 31·73 | 0·0244 |
| 1600 | 20·79 | 33·36 | 0·0242 |

Tabelle 108.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 42·09 | 17·82 | 11·7 | 9·2 | 6·11 |
| 5 | 45·33 | 18·92 | 12·48 | 10·55 | 8·67 |
| 10 | 47·25 | 19·66 | 12·62 | 11·59 | 10·55 |
| 50 | 51·43 | 21·60 | 13·71 | 11·87 | 14·4 |
| 100 | 51·92 | 21·67 | 13·98 | 12·14 | 15·69 |
| 200 | 53·27 | 22·09 | 14·34 | 12·77 | 17·29 |
| 400 | 53·71 | 22·5 | 14·96 | 13·13 | 18·55 |
| 800 | 55·45 | 24·51 | 15·77 | 13·62 | 19·71 |
| 1600 | 56·12 | 25·72 | 16·05 | 13·83 | 20·79 |

Tabelle 109.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 76·17 | 41·21 | 27·5 | 18·96 | 10·18 |
| 5 | 83·83 | 45·03 | 29·51 | 22·11 | 14 |
| 10 | 86·09 | 47·05 | 31·41 | 24·26 | 17·22 |
| 50 | 95·62 | 52·52 | 35·41 | 25·62 | 23·28 |
| 100 | 96·41 | 52·58 | 36·12 | 26·29 | 25·57 |
| 200 | 99·51 | 54·37 | 37·26 | 27·66 | 28·26 |
| 400 | 100·34 | 54·41 | 38·39 | 28·62 | 30·32 |
| 800 | 104·81 | 56·46 | 39·94 | 29·78 | 31·73 |
| 1600 | 106·23 | 57·1 | 40·01 | 29·91 | 33·36 |

Tabelle 110.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0·0324 | 0·0525 | 0·0540 | 0·0424 | 0·0266 |
| 5 | 0·0335 | 0·0552 | 0·0546 | 0·0438 | 0·0246 |
| 10 | 0·0329 | 0·0557 | 0·0595 | 0·0437 | 0·0253 |
| 50 | 0·0344 | 0·0572 | 0·0633 | 0·0463 | 0·0247 |
| 100 | 0·0342 | 0·0570 | 0·0633 | 0·0466 | 0·0252 |
| 200 | 0·0347 | 0·0584 | 0·0639 | 0·0466 | 0·0254 |
| 400 | 0·0347 | 0·0567 | 0·0626 | 0·0472 | 0·0254 |
| 800 | 0·0356 | 0·0521 | 0·0613 | 0·0474 | 0·0244 |
| 1600 | 0·0357 | 0·0448 | 0·0596 | 0·0465 | 0·0242 |

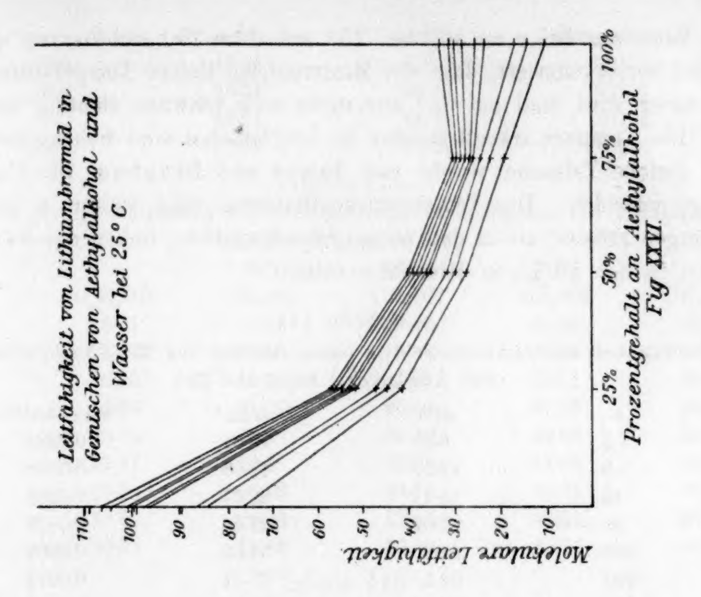


Fig XXVI.

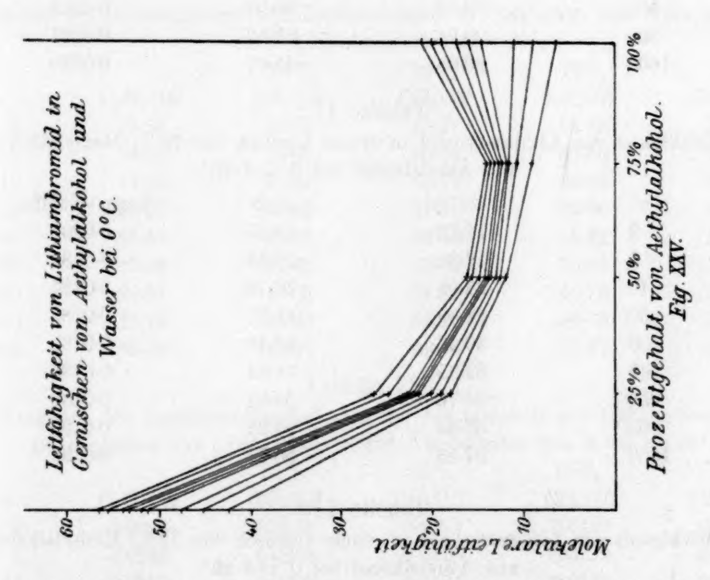


Fig. XXV.

Die Tabellen 104 bis 110 (Fig. 25 und 26) zeigen, dass Lithiumbromid auch in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser ein Leitfähigkeitsminimum aufweist. Bei hohen Konzentrationen erscheint das Minimum weder bei 0, noch bei 25°. Bei beiden Temperaturen erscheint das Minimum nur in der 75 %igen Mischung. Bei 0° beginnt

das Minimum bei $v = 50$, bei 25° mit $v = 200$ sichtbar zu werden. Es ist bemerkenswert, dass das Minimum bei tiefern Temperaturen ausgeprägter wird, und bei 25° nur mehr sehr schwach sichtbar ist.

Die Temperaturkoeffizienten in Äthylalkohol sind nahezu konstant. Die gleiche Tatsache wurde von Jones und Bingham für Calciumnitrat gefunden. Die Temperaturkoeffizienten sind weiter in den Mischungen grösser, als in den reinen Lösungsmitteln, indem das Maximum schon in der 50%igen Mischung auftritt.

Tabelle 111.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 8·59 | 13·51 | 0·0229 |
| 5 | 12·55 | 19·08 | 0·0208 |
| 10 | 15·17 | 22·97 | 0·0206 |
| 50 | 21·07 | 31·56 | 0·0199 |
| 100 | 22·7 | 34·55 | 0·0209 |
| 200 | 24·5 | 37·61 | 0·0214 |
| 400 | 26·08 | 40·03 | 0·0214 |
| 800 | 26·94 | 41·82 | 0·0221 |
| 1600 | 29·08 | 45·07 | 0·0220 |

Tabelle 112.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 12·22 | 18·37 | 0·0201 |
| 5 | 17·38 | 25·54 | 0·0188 |
| 10 | 21·03 | 30·72 | 0·0184 |
| 50 | 28·69 | 41·81 | 0·0183 |
| 100 | 30·42 | 44·48 | 0·0185 |
| 200 | 32·95 | 48·86 | 0·0193 |
| 400 | 34·76 | 51·31 | 0·0190 |
| 800 | 35·83 | 53·29 | 0·0195 |
| 1600 | 37·53 | 55·74 | 0·0194 |

Tabelle 113.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 2 | 16·46 | 24·22 | 0·0188 |
| 5 | 23·34 | 33·38 | 0·0172 |
| 10 | 27·71 | 39·6 | 0·0171 |
| 50 | 37·02 | 52·8 | 0·0170 |
| 100 | 38·96 | 55·92 | 0·0174 |

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 200 | 41·64 | 60·03 | 0·0176 |
| 400 | 44·21 | 63·76 | 0·0177 |
| 800 | 46·51 | 66·73 | 0·0174 |
| 1600 | 49·57 | 71·37 | 0·0176 |

## Tabelle 114.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0°.

| | | 25% | 50% | 75% | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $C_2H_5OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ |
| 2 | 6·11 | 8·59 | 12·22 | 16·46 | 22·02 |
| 5 | 8·67 | 12·55 | 17·38 | 23·34 | 30·55 |
| 10 | 10·55 | 15·17 | 21·03 | 27·71 | 35·92 |
| 50 | 14·40 | 21·07 | 28·69 | 37·02 | 46·48 |
| 100 | 15·69 | 22·7 | 30·42 | 38·96 | 49·36 |
| 200 | 17·27 | 24·5 | 32·95 | 41·64 | 52·51 |
| 400 | 18·55 | 26·08 | 34·76 | 44·21 | 55·18 |
| 800 | 19·71 | 26·94 | 35·83 | 46·51 | 57·45 |
| 1600 | 20·79 | 29·08 | 37·53 | 49·57 | 57·63 |

## Tabelle 115.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 25°.

| | | 25% | 50% | 75% | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $C_2H_5OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ |
| 2 | 10·18 | 13·51 | 18·37 | 24·22 | 31·35 |
| 5 | 14·00 | 19·08 | 25·54 | 33·38 | 42·57 |
| 10 | 17·22 | 22·97 | 30·72 | 39·60 | 50·21 |
| 50 | 23·28 | 31·56 | 41·81 | 52·80 | 64·92 |
| 100 | 25·57 | 34·55 | 44·48 | 55·92 | 69·19 |
| 200 | 27·26 | 37·61 | 48·86 | 60·03 | 73·62 |
| 400 | 30·32 | 40·03 | 51·31 | 63·76 | 78·25 |
| 800 | 31·73 | 41·82 | 53·29 | 66·73 | 82·56 |
| 1600 | 33·36 | 45·07 | 55·74 | 71·37 | 83·64 |

## Tabelle 116.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol von 0 bis zu 25°.

| | | 25% | 50% | 75% | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $C_2H_5OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ | $CH_3OH$ |
| 2 | 0·0266 | 0·0229 | 0·0201 | 0·0188 | 0·0169 |
| 5 | 0·0246 | 0·0208 | 0·0188 | 0·0172 | 0·0157 |
| 10 | 0·0253 | 0·0206 | 0·0184 | 0·0171 | 0·0159 |
| 50 | 0·0247 | 0·0199 | 0·0183 | 0·0170 | 0·0159 |
| 100 | 0·0252 | 0·0209 | 0·0185 | 0·0174 | 0·0161 |
| 200 | 0·0254 | 0·0214 | 0·0193 | 0·0176 | 0·0161 |
| 400 | 0·0254 | 0·0214 | 0·0190 | 0·0177 | 0·0167 |
| 800 | 0·0244 | 0·0221 | 0·0195 | 0·0174 | 0·0175 |
| 1600 | 0·0242 | 0·0220 | 0·0194 | 0·0176 | 0·0181 |

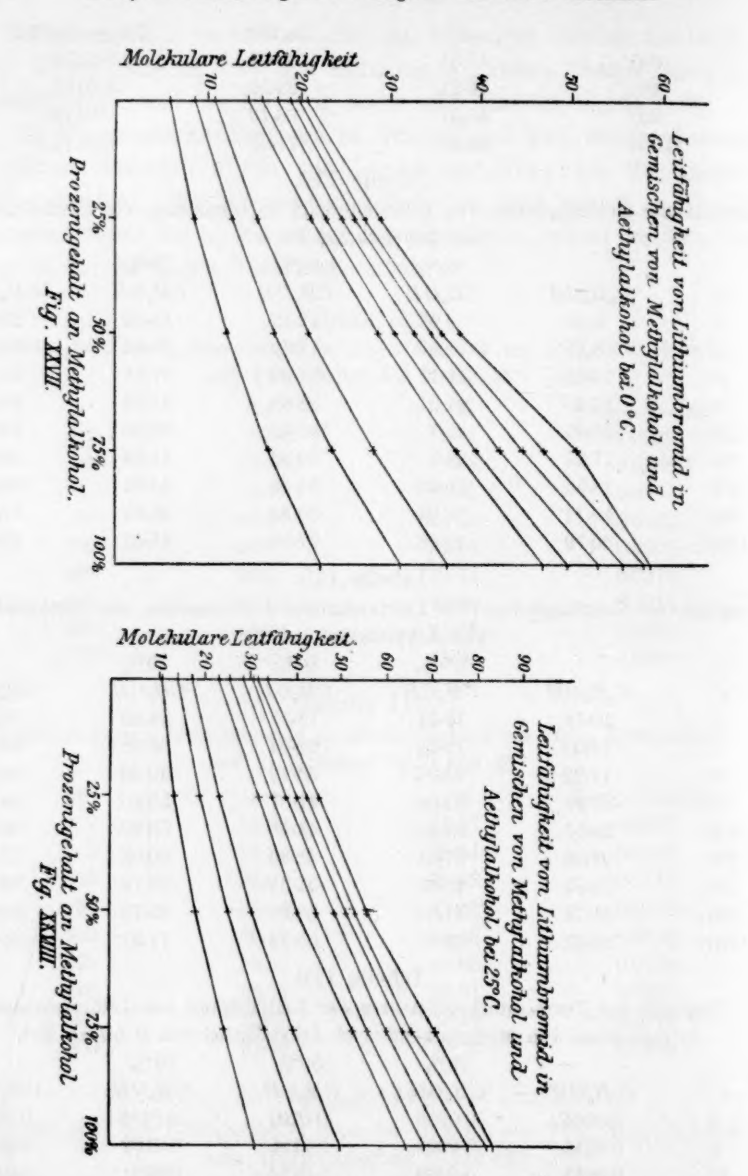



Fig. XXVII.

Fig. XXVIII.

Die Tabellen 111 bis 116 (Fig. 27 und 28) zeigen, dass Lithiumbromid in Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol kein Minimum der Leitfähigkeit erkennen lässt. Tatsächlich nähern sich die Werte für die Lösungen im Lösungsmittelgemisch dem Mittelwert der Leitfähigkeiten in den reinen Lösungsmitteln. Die Leitfähigkeitskurven für hohe Kon-

zentrationen zeigen eine geringe Stauung bei beiden Temperaturen doch sind die Kurven unter $v = 50$ nahezu gerade Linien.

Die gleiche Tatsache ist bereits von andern[1]) an Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol beobachtet worden.

Die Temperaturkoeffizienten gehorchen annähernd dem Gesetze der Mittelwerte.

Tabelle 117.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 27·58 | 56·23 | 0·0415 |
| 10 | 28·82 | 59·71 | 0·0429 |
| 50 | 31·49 | 65·64 | 0·0434 |
| 100 | 31·60 | 65·82 | 0·0433 |
| 200 | 32·29 | 67·88 | 0·0441 |
| 400 | 32·98 | 68·69 | 0·0433 |
| 800 | 35·18 | 70·25 | 0·0379 |
| 1600 | 35·70 | 71·47 | 0·0401 |

Tabelle 118.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 20·37 | 41·82 | 0·0421 |
| 10 | 21·70 | 45·16 | 0·0432 |
| 50 | 24·81 | 51·95 | 0·0437 |
| 100 | 25·03 | 52·46 | 0·0438 |
| 200 | 26·10 | 54·64 | 0·0437 |
| 400 | 26·81 | 56·44 | 0·0442 |
| 800 | 27·07 | 57·54 | 0·0430 |
| 1600 | 28·34 | 59·28 | 0·0437 |

Tabelle 119.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 17·40 | 31·47 | 0·0323 |
| 10 | 20·40 | 36·49 | 0·0315 |
| 50 | 25·76 | 46·77 | 0·0326 |
| 100 | 27·29 | 49·87 | 0·0331 |
| 200 | 28·87 | 52·87 | 0·0332 |
| 400 | 30·10 | 55·53 | 0·0338 |
| 800 | 30·20 | 56·46 | 0·0348 |
| 1600 | 31·65 | 61·10 | 0·0372 |

[1]) Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902). — Jones und Carroll, Amer. Chem. Journ. **32**, 321 (1904).

Tabelle 120.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Aceton bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 9·35 | 10·82 | 0·00629 |
| 10 | 11·91 | 14·08 | 0·00720 |
| 50 | 22·36 | 26·77 | 0·00789 |
| 100 | 28·86 | 34·52 | 0·00784 |
| 200 | 37·35 | 47·45 | 0·01080 |
| 400 | 48·28 | 57·96 | 0·00802 |
| 800 | 59·42 | 72·16 | 0·00858 |
| 1600 | 70·89 | 85·90 | 0·00847 |

Tabelle 121.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 45·33 | 27·58 | 20·37 | 17·4 | 9·35 |
| 10 | 47·25 | 28·82 | 21·70 | 24·00 | 11·91 |
| 50 | 51·43 | 31·49 | 24·81 | 25·76 | 22·36 |
| 100 | 51·92 | 31·60 | 25·03 | 27·29 | 28·86 |
| 200 | 53·27 | 32·29 | 26·10 | 28·87 | 37·33 |
| 400 | 53·71 | 32·98 | 26·81 | 30·10 | 48·28 |
| 800 | 55·45 | 35·18 | 27·07 | 30·20 | 59·42 |
| 1600 | 56·12 | 35·71 | 28·34 | 31·65 | 70·89 |

Tabelle 122.

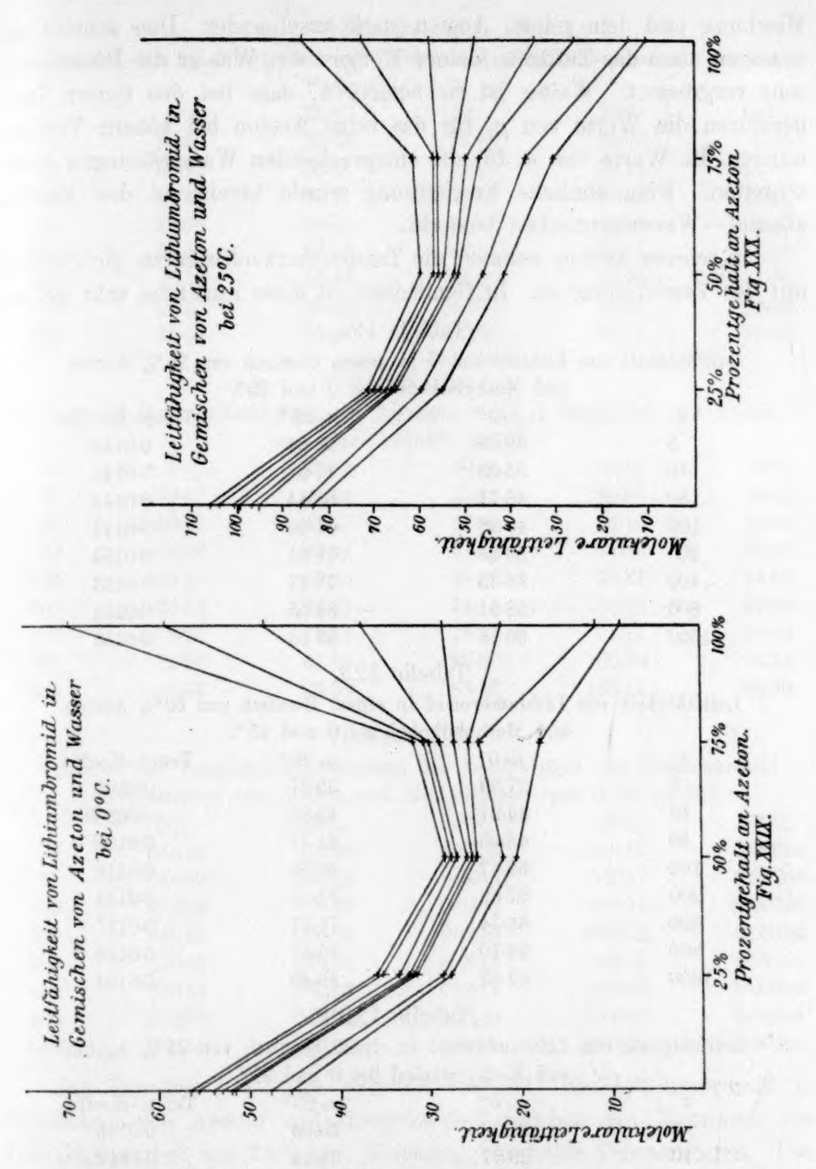
Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 83·33 | 56·23 | 41·82 | 31·47 | 10·82 |
| 10 | 86·09 | 59·71 | 45·16 | 36·49 | 14·80 |
| 50 | 95·61 | 65·64 | 51·95 | 46·77 | 26·77 |
| 100 | 96·41 | 65·82 | 52·46 | 49·87 | 34·52 |
| 200 | 99·51 | 67·88 | 54·64 | 52·87 | 47·45 |
| 400 | 100·34 | 68·69 | 56·44 | 55·53 | 57·96 |
| 800 | 104·81 | 70·25 | 57·54 | 56·46 | 72·16 |
| 1600 | 106·23 | 71·47 | 59·28 | 61·10 | 85·90 |

Tabelle 123.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Wasser von 0 bis zu 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·0335 | 0·0415 | 0·0421 | 0·0323 | 0·00629 |
| 10 | 0·0329 | 0·0429 | 0·0432 | 0·0315 | 0·00729 |
| 50 | 0·0344 | 0·0434 | 0·0437 | 0·0326 | 0·00789 |
| 100 | 0·0342 | 0·0433 | 0·0438 | 0·0331 | 0·00784 |
| 200 | 0·0347 | 0·0441 | 0·0437 | 0·0332 | 0·01080 |
| 400 | 0·0347 | 0·0433 | 0·0442 | 0·0338 | 0·00802 |
| 800 | 0·0356 | 0·0399 | 0·0430 | 0·0348 | 0·00858 |
| 1600 | 0·0357 | 0·0401 | 0·0437 | 0·0372 | 0·00847 |




Die Tabellen 117—123 (Fig. 29 und 30) für Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Wasser ergeben das Minimum, welches Alkohol—Wassergemische so deutlich unter ähnlichen Umständen zeigten. Auch dieses Minimum ist bei der tiefern Temperatur ausgeprägter. Die Kurven streben bei beiden Temperaturen zwischen der 75%igen

Mischung und dem reinen Aceton stark auseinander. Dies scheint anzuzeigen, dass das Zufügen kleiner Mengen von Wasser die Dissociation sehr vergrössert. Weiter ist zu bemerken, dass bei den tiefern Temperaturen die Werte von $\mu_v$ für das reine Aceton bei höhern Verdünnungen die Werte von $\mu_v$ für die entsprechenden Wasserlösungen überschreiten. Eine ähnliche Erscheinung wurde bereits an den Methylalkohol—Wassergemischen bemerkt.

In reinem Aceton nehmen die Temperaturkoeffizienten gleichsinnig mit der Verdünnung zu. In Gemischen ist diese Zunahme sehr gering.

Tabelle 124.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 29·65 | 40·04 | 0·0140 |
| 10 | 35·03 | 47·57 | 0·0143 |
| 50 | 46·71 | 63·44 | 0·0143 |
| 100 | 49·68 | 67·40 | 0·0142 |
| 200 | 53·28 | 73·81 | 0·0154 |
| 400 | 56·45 | 78·11 | 0·0153 |
| 800 | 58·91 | 81·55 | 0·0154 |
| 1600 | 60·38 | 83·53 | 0·0153 |

Tabelle 125.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 27·99 | 35·37 | 0·0105 |
| 10 | 34·27 | 42·32 | 0·00939 |
| 50 | 48·65 | 61·77 | 0·0108 |
| 100 | 52·67 | 68·29 | 0·0118 |
| 200 | 57·69 | 74·13 | 0·0114 |
| 400 | 61·74 | 79·77 | 0·0117 |
| 800 | 64·70 | 85·57 | 0·0129 |
| 1600 | 67·02 | 89·45 | 0·0134 |

Tabelle 126.

Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 23·36 | 30·06 | 0·0115 |
| 10 | 29·77 | 38·15 | 0·0112 |
| 50 | 48·45 | 61·89 | 0·0111 |
| 100 | 55·00 | 70·87 | 0·0115 |
| 200 | 62·74 | 80·63 | 0·0114 |
| 400 | 72·25 | 91·17 | 0·0105 |
| 800 | 82·20 | 100·28 | 0·0088 |
| 1600 | 84·15 | 106·14 | 0·0104 |

Tabelle 127.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton Methylalkohol bei 0°.

| *v* | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 30·55 | 29·65 | 27·99 | 23·36 | 9·35 |
| 10 | 35·92 | 35·03 | 34·27 | 29·77 | 11·91 |
| 50 | 46·48 | 46·71 | 48·65 | 48·45 | 22·36 |
| 100 | 49·36 | 49·68 | 52·67 | 55·00 | 28·86 |
| 200 | 52·51 | 53·28 | 57·69 | 62·74 | 37·33 |
| 400 | 55·18 | 56·45 | 61·74 | 72·25 | 48·28 |
| 800 | 57·45 | 58·91 | 64·77 | 82·20 | 59·42 |
| 1600 | 57·63 | 60·38 | 67·02 | 84·15 | 70·89 |

Tabelle 128.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 25°.

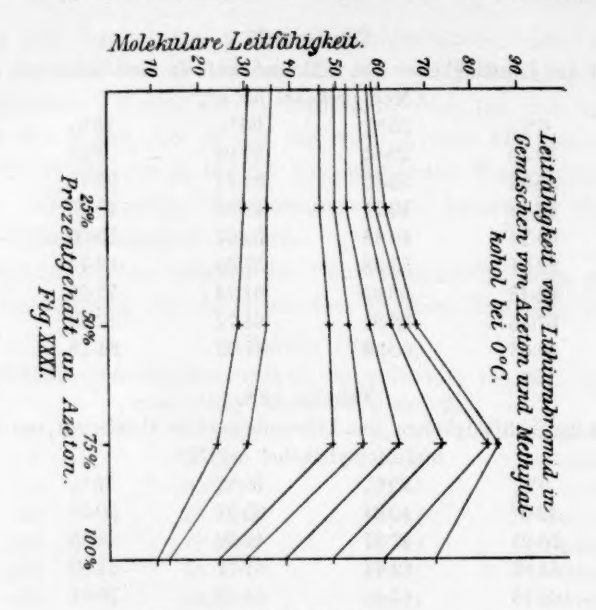
| *v* | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 42·57 | 40·04 | 35·37 | 30·06 | 10·82 |
| 10 | 50·21 | 47·27 | 42·32 | 38·15 | 14·08 |
| 50 | 64·92 | 63·44 | 61·77 | 61·89 | 26·77 |
| 100 | 69·19 | 67·40 | 68·29 | 70·81 | 34·52 |
| 200 | 73·62 | 73·81 | 74·13 | 80·63 | 47·45 |
| 400 | 78·25 | 78·11 | 79·77 | 91·17 | 57·96 |
| 800 | 82·56 | 81·55 | 85·57 | 100·28 | 72·16 |
| 1600 | 83·64 | 83·53 | 89·45 | 106·14 | 85·90 |

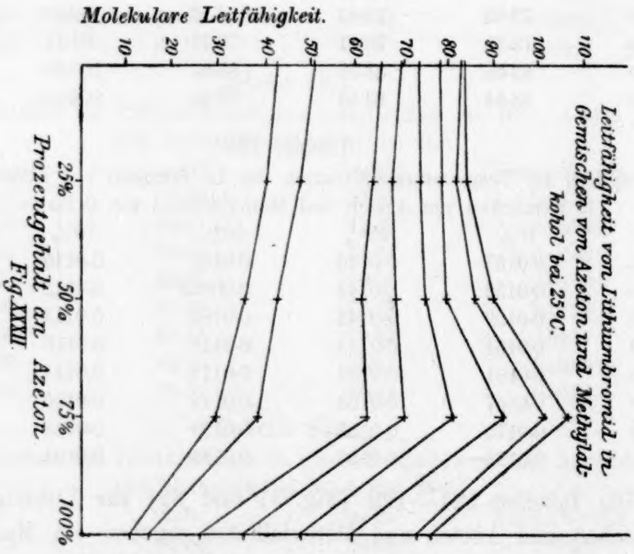
Tabelle 129.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol von 0 bis zu 25°.

| *v* | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·0157 | 0·0140 | 0·0105 | 0·0115 | 0·00629 |
| 10 | 0·0159 | 0·0143 | 0·00939 | 0·0112 | 0·00709 |
| 50 | 0·0159 | 0·0143 | 0·0108 | 0·0111 | 0·00789 |
| 100 | 0·0161 | 0·0142 | 0·0118 | 0·0115 | 0·00784 |
| 200 | 0·0161 | 0·0154 | 0·0114 | 0·0114 | 0·01080 |
| 400 | 0·0167 | 0·0153 | 0·0117 | 0·0105 | 0·00802 |
| 800 | 0·0175 | 0·0154 | 0·0129 | 0·0088 | 0·00858 |
| 1600 | 0·0181 | 0·0153 | 0·0134 | 0·0104 | 0·00847 |

Die Tabellen 124—129 (Fig. 31 und 32) für Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol ergeben ein Maximum der Leitfähigkeit bei der 75%igen Mischung für beide Temperaturen. Das Maximum nimmt beim Steigen der Temperatur zu. Die gleiche Erscheinung wurde von Jones und Bingham am Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton und Methylalkohol beobachtet. Es sei daran erinnert, dass wir für dieses Salz in Gemischen der Alkohole mit Wasser ein Minimum der Leitfähigkeit erhielten.




## Tabelle 130.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und bei 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 11·80 | 16·94 | 0·0174 |
| 10 | 14·72 | 20·91 | 0·0168 |

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 50 | 21·7 | 31·00 | 0·0171 |
| 100 | 23·7 | 34·38 | 0·0168 |
| 200 | 26·38 | 38·27 | 0·0180 |
| 400 | 28·38 | 41·74 | 0·0190 |
| 800 | 28·28 | 42·98 | 0·0195 |
| 1600 | 29·21 | 44·24 | 0·0206 |

## Tabelle 131.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50° Aceton und Äthylalkohol bei 0 und bei 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 14·7 | 19·38 | 0·0122 |
| 10 | 19·23 | 25·75 | 0·0135 |
| 50 | 30·25 | 39·36 | 0·0120 |
| 100 | 34·50 | 45·12 | 0·0123 |
| 200 | 39·20 | 52·76 | 0·0138 |
| 400 | 43·83 | 59·26 | 0·0141 |
| 800 | 46·92 | 64·33 | 0·0148 |
| 1600 | 50·98 | 71·22 | 0·0159 |

## Tabelle 132.

**Leitfähigkeit von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und bei 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 5 | 14·48 | 18·07 | 0·00992 |
| 10 | 19·16 | 23·23 | 0·00850 |
| 50 | 33·20 | 40·08 | 0·00829 |
| 100 | 39·32 | 48·94 | 0·00978 |
| 200 | 47·31 | 58·01 | 0·00905 |
| 400 | 55·55 | 68·28 | 0·00917 |
| 800 | 61·20 | 77·57 | 0·01070 |
| 1600 | 66·28 | 83·36 | 0·01030 |

## Tabelle 133.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 8·67 | 11·80 | 14·70 | 14·48 | 9·35 |
| 10 | 10·55 | 14·72 | 19·23 | 19·16 | 11·91 |
| 50 | 14·40 | 21·70 | 30·25 | 33·20 | 22·36 |
| 100 | 15·69 | 23·70 | 34·50 | 39·32 | 28·86 |
| 200 | 17·29 | 26·38 | 39·20 | 47·31 | 37·33 |
| 400 | 18·55 | 28·28 | 43·83 | 55·55 | 48·28 |
| 800 | 19·71 | 28·88 | 46·92 | 61·20 | 59·42 |
| 1600 | 20·79 | 29·21 | 50·98 | 66·28 | 70·89 |

Tabelle 134.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 25°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 14·00 | 16·94 | 19·38 | 18·07 | 10·82 |
| 10 | 17·22 | 20·91 | 25·75 | 23·23 | 14·08 |
| 50 | 23·28 | 31·00 | 39·36 | 40·08 | 36·77 |
| 100 | 25·57 | 34·38 | 45·12 | 48·94 | 34·52 |
| 200 | 28·26 | 38·27 | 52·76 | 58·01 | 47·45 |
| 400 | 30·32 | 41·74 | 59·26 | 68·28 | 57·96 |
| 800 | 31·73 | 42·97 | 64·33 | 77·57 | 72·16 |
| 1600 | 33·36 | 44·24 | 71·22 | 83·36 | 85·9 |

Tabelle 135.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol von 0 bis zu 25°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·0246 | 0·0174 | 0·0122 | 0·00992 | 0·00629 |
| 10 | 0·0253 | 0·0168 | 0·0135 | 0·00850 | 0·00729 |
| 50 | 0·0247 | 0·0171 | 0·0120 | 0·00829 | 0·00789 |
| 100 | 0·0252 | 0·0180 | 0·0123 | 0·00978 | 0·00784 |
| 200 | 0·0254 | 0·0180 | 0·0138 | 0·00905 | 0·01080 |
| 400 | 0·0254 | 0·0190 | 0·0141 | 0·00917 | 0·00802 |
| 800 | 0·0244 | 0·0195 | 0·0148 | 0·0107 | 0·00858 |
| 1600 | 0·0242 | 0·0206 | 0·0159 | 0·0103 | 0·00847 |

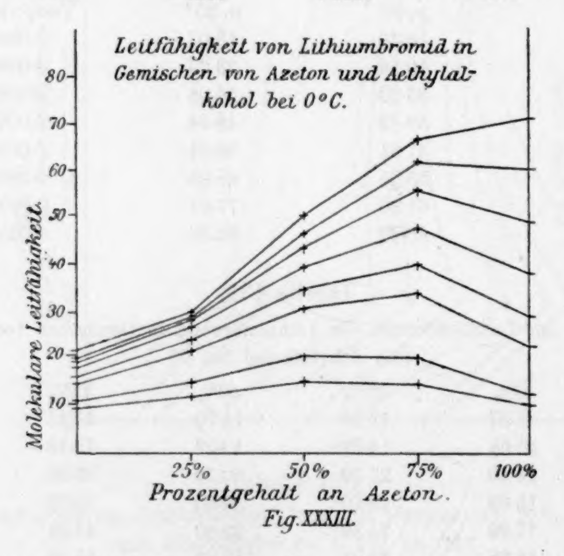


Fig. XXXIII.

Die Tabellen 130—135 (Fig. 33 und 34) für Lithiumbromid in Gemischen von Aceton uud Äthylalkohol zeigen die gleichen Charak-

teristika, wie sie in den Tabellen desselben Salzes für Aceton—Methylalkoholgemische zu beobachten waren. Die Werte für $\mu_v$ in Aceton sind grösser, als die entsprechenden Werte in reinem Äthylalkohol, was praktisch bei allen Verdünnungen zutreffend bleibt.

Die Temperaturkoeffizienten nehmen wenig mit der Verdünnung zu. Die Werte sind am höchsten für reinen Äthylalkohol, von denen sie allmählich zu den Werten für reines Aceton abflauen.

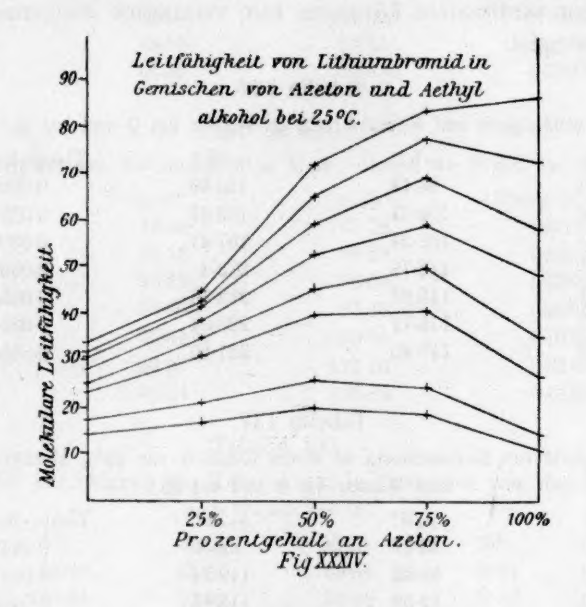


Fig XXXIV.

## Kobaltchlorid.

Das in dieser Arbeit verwandte Kobaltchlorid stammte von Kahlbaum. Merkbare Verunreinigungen waren nicht nachzuweisen. Dieses Salz lässt sich nicht in Gegenwart von Luft entwässern, so dass zur Vermeidung der Entstehung von Oxychlorid besondere Vorsichtsmassregeln zu treffen waren. Das sechs Mole Wasser enthaltende Salz wurde zunächst mehrere Tage lang in einem Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen. Hierdurch ging es eines Teiles seines Wassers verlustig. Dann wurde es auf einem Luftbade in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas bei 140—150° getrocknet. Nun wurde das Salz in einem Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Kaliumhydrat aufbewahrt. Es gab keine Reaktion auf freie Salzsäure und zeigte eine blasse, himmelblaue Farbe.

In Methyl- und Äthylalkohol, sowie Aceton gelöstes Kobaltchlorid

lässt eine Anzahl Farberscheinungen beobachten. Diese Farbänderungen sind von vielen Forschern ausgiebig untersucht worden. Spektroskopische Untersuchungen über diese Farbänderungen von Kobaltchlorid in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und binären Gemischen dieser Lösungsmittel werden zurzeit in diesem Laboratorium von Jones und Uhler ausgeführt. Über die Ergebnisse dieser Arbeit wird bald berichtet werden.

Bei den verdünntern Lösungen kam vermutlich einigermassen Hydrolyse ins Spiel.

Tabelle 136.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 86·42 | 156·36 | 0·0324 |
| 50 | 104·31 | 189·27 | 0·0326 |
| 100 | 109·27 | 197·41 | 0·0322 |
| 200 | 113·72 | 213·4 | 0·0350 |
| 400 | 115·87 | 219·63 | 0·0358 |
| 800 | 116·71 | 220·04 | 0·0354 |
| 1600 | 117·40 | 221·50 | 0·0355 |

Tabelle 137.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 25% Methylalkohol und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 43·97 | 92·35 | 0·0440 |
| 50 | 52·02 | 110·24 | 0·0447 |
| 100 | 52·39 | 112·95 | 0·0462 |
| 200 | 57·20 | 126·60 | 0·0485 |
| 400 | 57·99 | 125·17 | 0·0463 |
| 800 | 60·14 | 127·46 | 0·0447 |
| 1600 | 61·98 | 133·98 | 0·0472 |

Tabelle 138.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 50% Methylalkohol und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 32·94 | 65·85 | 0·0400 |
| 50 | 39·96 | 82·44 | 0·0425 |
| 100 | 41·39 | 85·58 | 0·0427 |
| 200 | 44·95 | 92·90 | 0·0427 |
| 400 | 46·15 | 96·35 | 0·0435 |
| 800 | 48·51 | 100·54 | 0·0429 |
| 1600 | 51·4 | 104·19 | 0·0411 |

## Tabelle 139.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 75% Methylalkohol und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 27·40 | 49·58 | 0·0324 |
| 50 | 37·45 | 61·58 | 0·0358 |
| 100 | 38·07 | 66·17 | 0·0296 |
| 200 | 43·16 | 76·01 | 0·0304 |
| 400 | 45·54 | 77·82 | 0·0283 |
| 800 | 48·55 | 80·51 | 0·0263 |
| 1600 | 51·39 | 84·39 | 0·0257 |

## Tabelle 140.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Methylalkohol bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\mu_v 0°$ | $\mu_v 25°$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 33·46 | 41·78 | 0·00995 |
| 50 | 51·76 | 65·22 | 0·0104 |
| 100 | 60·89 | 76·08 | 0·00998 |
| 200 | 70·45 | 87·37 | 0·00961 |
| 400 | 75·64 | 99·96 | 0·0128 |
| 800 | 86·57 | 117·18 | 0·0141 |
| 1600 | 95·54 | 133·33 | 0·0158 |

## Tabelle 141.

Vergleich der Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 86·42 | 27·40 | 39·94 | 43·97 | 33·46 |
| 50 | 104·31 | 52·02 | 39·96 | 37·45 | 51·76 |
| 100 | 109·27 | 52·39 | 41·39 | 38·07 | 60·89 |
| 200 | 113·73 | 57·2 | 44·95 | 43·16 | 70·45 |
| 400 | 115·87 | 57·99 | 46·15 | 45·54 | 75·64 |
| 800 | 116·71 | 60·14 | 48·51 | 48·55 | 86·57 |
| 1600 | 117·4 | 61·98 | 51·4 | 51·39 | 95·54 |

## Tabelle 142.

Vergleich der Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 156·36 | 92·35 | 65·85 | 49·58 | 41·78 |
| 50 | 189·27 | 110·24 | 82·44 | 61·58 | 65·22 |
| 100 | 197·41 | 112·95 | 85·58 | 66·17 | 76·08 |
| 200 | 213·4 | 126·6 | 92·9 | 76·01 | 87·37 |
| 400 | 219·63 | 125·17 | 96·35 | 77·82 | 99·96 |
| 800 | 220·04 | 127·46 | 100·54 | 80·51 | 117·18 |
| 1600 | 221·5 | 133·98 | 104·19 | 84·39 | 133·33 |

Tabelle 143.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser von 0 bis 25°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·0324 | 0·0440 | 0·0400 | 0·0324 | 0·00995 |
| 50 | 0·0326 | 0·0447 | 0·0425 | 0·0258 | 0·0104 |
| 100 | 0·0322 | 0·0462 | 0·0427 | 0·0296 | 0·00998 |
| 200 | 0·0350 | 0·0485 | 0·0427 | 0·0304 | 0·00961 |
| 400 | 0·0358 | 0·0463 | 0·0435 | 0·0283 | 0·0128 |
| 800 | 0·0354 | 0·0447 | 0·0429 | 0·0263 | 0·0141 |
| 1600 | 0·0355 | 0·0472 | 0·0411 | 0·0257 | 0·0158 |

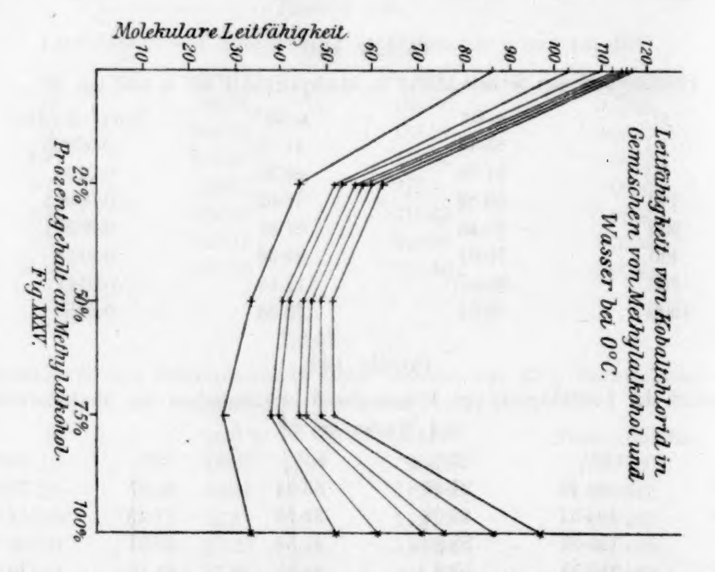
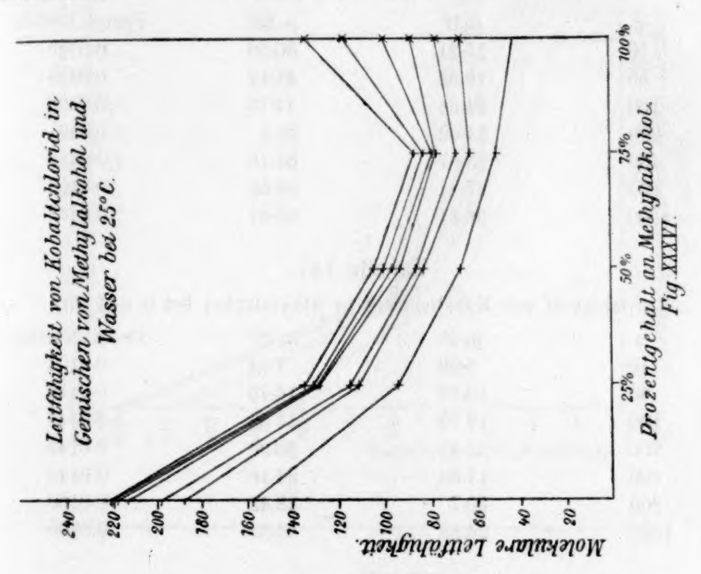



Fig. XXXV.

Die Tabellen 136—143 (Fig. 35 und 36) für Kobaltchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser zeigen ein Minimum der Leitfähigkeit bei beiden Temperaturen. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass das Minimum, welches in dem 75%igen Gemisch bei beiden Temperaturen auftritt, bei 25° sichtlich ausgeprägter ist, als bei 0°. Im Falle des Lithiumbromids in Gemischen von Methylalkohol mit Wasser erschien das Minimum bei der tiefern Temperatur in ausgeprägterer Form. Zwischen dem 75%igen Gemisch und dem reinen Methylalkohol gehen die Kurven schnell auseinander. Dies scheint anzuzeigen, dass die Dissociation durch das Hinzukommen kleiner Wassermengen ausserordentlich zunimmt.

Die Temperaturkoeffizienten nehmen gleichsinnig mit der Verdünnung zu, besonders in den Lösungen in Wasser und reinem Methyl-

alkohol. Die Temperaturkoeffizienten sind in den Gemischen grösser, als in den reinen Lösungsmitteln, und erreichen im 25%igen Gemisch ihr Maximum.




## Tabelle 144.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 25% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 30·53 | 73·68 | 0·0565 |
| 50 | 33·74 | 85·65 | 0·0615 |
| 100 | 34·64 | 87·6 | 0·0611 |
| 200 | 35·64 | 94·42 | 0·0660 |
| 400 | 37·63 | 97·64 | 0·0638 |
| 800 | 41·89 | 101·33 | 0·0568 |
| 1600 | 42·42 | 103·86 | 0·0579 |

## Tabelle 145.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 50% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 18·17 | 44·75 | 0·0585 |
| 50 | 21·55 | 55·21 | 0·0625 |
| 100 | 22·46 | 57·41 | 0·0622 |
| 200 | 23·83 | 63·42 | 0·0664 |
| 400 | 24·76 | 64·00 | 0·0634 |
| 800 | 26·46 | 69·34 | 0·0648 |
| 1600 | 28·68 | 70·51 | 0·0583 |

### Tabelle 146.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 75% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 15·21 | 30·39 | 0·0399 |
| 50 | 19·85 | 41·12 | 0·0428 |
| 100 | 21·34 | 44·72 | 0·0438 |
| 200 | 24·02 | 51·7 | 0·0461 |
| 400 | 25·67 | 54·45 | 0·0448 |
| 800 | 27·74 | 59·56 | 0·0459 |
| 1600 | 29·61 | 63·87 | 0·0463 |

### Tabelle 147.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 6·06 | 7·64 | 0·0104 |
| 50 | 10·59 | 13·75 | 0·0119 |
| 100 | 12·79 | 17·33 | 0·0142 |
| 200 | 15·43 | 20·93 | 0·0142 |
| 400 | 17·66 | 24·18 | 0·0148 |
| 800 | 20·7 | 28·45 | 0·0160 |
| 1600 | 23·99 | 33·59 | 0·0160 |

### Tabelle 148.

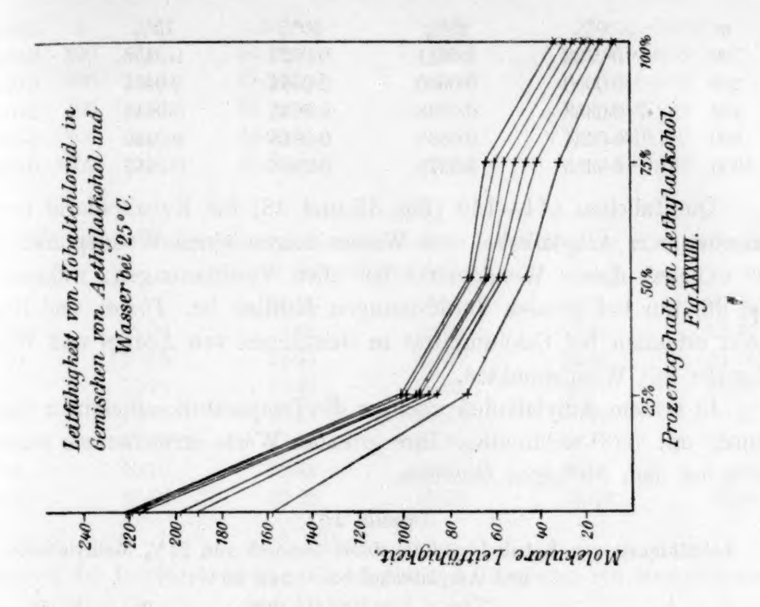
Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0°.

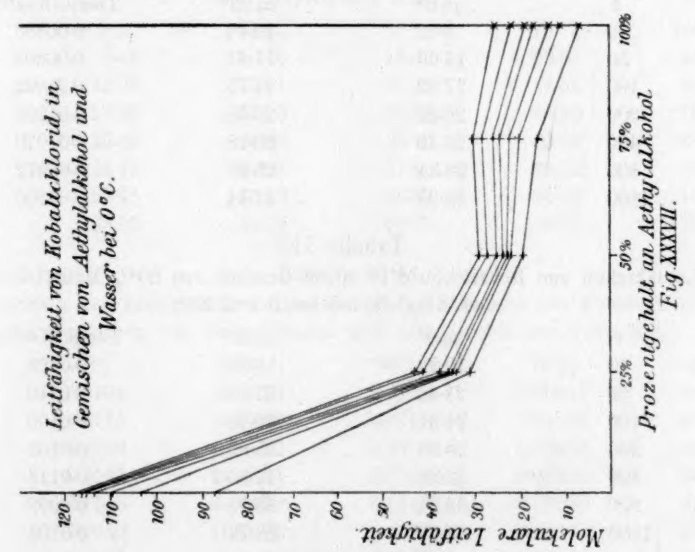
| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 86·42 | 30·53 | 18·17 | 15·21 | 6·06 |
| 50 | 104·31 | 33·74 | 21·55 | 19·85 | 10·59 |
| 100 | 109·27 | 34·64 | 22·46 | 21·34 | 12·79 |
| 200 | 113·73 | 35·64 | 23·83 | 24·02 | 15·43 |
| 400 | 115·87 | 37·63 | 24·76 | 25·67 | 17·66 |
| 800 | 116·71 | 41·89 | 26·46 | 27·74 | 20·7 |
| 1600 | 117·4 | 42·42 | 28·68 | 29·61 | 23·99 |

### Tabelle 149.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 156·36 | 73·68 | 44·75 | 30·39 | 7·64 |
| 50 | 189·27 | 85·65 | 55·21 | 41·12 | 13·75 |
| 100 | 197·41 | 87·6 | 57·41 | 44·72 | 17·33 |
| 200 | 213·4 | 94·42 | 63·42 | 51·7 | 20·93 |
| 400 | 219·63 | 97·64 | 64 | 54·45 | 24·18 |
| 800 | 220·04 | 101·33 | 69·34 | 59·56 | 28·45 |
| 1600 | 221·5 | 103·86 | 70·51 | 63·87 | 33·59 |




## Tabelle 150.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·0324 | 0·0565 | 0·0585 | 0·0399 | 0·0104 |
| 50 | 0·0326 | 0·0615 | 0·0625 | 0·0428 | 0·0119 |

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0·0322 | 0·0611 | 0·0622 | 0·0438 | 0·0142 |
| 200 | 0·0350 | 0·0660 | 0·0664 | 0·0461 | 0·0142 |
| 400 | 0·0358 | 0·0638 | 0·0634 | 0·0448 | 0·0148 |
| 800 | 0·0354 | 0·0568 | 0·0648 | 0·0459 | 0·0150 |
| 1600 | 0·0355 | 0·0579 | 0·0583 | 0·0463 | 0·0160 |

Die Tabellen 144—150 (Fig. 37 und 38) für Kobaltchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser zeigen einen Wendepunkt. Bei 0° existiert dieser Wendepunkt bei allen Verdünnungen, während er bei 25° nur bei grossen Verdünnungen deutlich ist. Jones und Bingham erhielten bei Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser Kurven mit Wendepunkten.

In reinem Äthylalkohol wachsen die Temperaturkoeffizienten gleichsinnig mit der Verdünnung. Ihre grössten Werte erreichen sie meistenteils bei dem 50%igen Gemisch.

Tabelle 151.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 25% Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| v | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 8·82 | 10·76 | 0·00880 |
| 50 | 14·66 | 17·61 | 0·00805 |
| 100 | 17·32 | 21·75 | 0·01022 |
| 200 | 20·23 | 26·58 | 0·01255 |
| 400 | 23·75 | 30·08 | 0·01070 |
| 800 | 28·34 | 35·23 | 0·00972 |
| 1600 | 32·23 | 41·14 | 0·01106 |

Tabelle 152.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 50% Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| v | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 12·89 | 16·89 | 0·0123 |
| 50 | 21·46 | 27·38 | 0·0110 |
| 100 | 24·31 | 30·39 | 0·0100 |
| 200 | 28·63 | 35·89 | 0·0101 |
| 400 | 32·28 | 41·80 | 0·0118 |
| 800 | 39·21 | 48·22 | 0·0092 |
| 1600 | 46·28 | 58·73 | 0·0108 |

Tabelle 153.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 75% Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| v | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 10 | 22·49 | 25·53 | 0·00541 |
| 50 | 35·33 | 44·31 | 0·01020 |

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 40·79 | 49·90 | 0·00893 |
| 200 | 48·55 | 60·62 | 0·00994 |
| 400 | 54·78 | 69·42 | 0·01070 |
| 800 | 63·06 | 81·13 | 0·01150 |
| 1600 | 69·29 | 95·07 | 0·01490 |

Tabelle 154.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 6·06 | 8·82 | 12·89 | 22·49 | 33·46 |
| 50 | 10·59 | 14·66 | 21·46 | 35·33 | 51·76 |
| 100 | 12·79 | 17·32 | 24·31 | 40·79 | 60·89 |
| 200 | 15·43 | 20·23 | 28·63 | 48·55 | 70·45 |
| 400 | 17·66 | 23·75 | 32·28 | 54·78 | 75·64 |
| 800 | 20·70 | 28·34 | 39·21 | 63·06 | 86·57 |
| 1600 | 23·99 | 32·23 | 46·28 | 69·29 | 95·54 |

Tabelle 155.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 7·64 | 10·76 | 16·89 | 25·53 | 41·78 |
| 50 | 13·75 | 17·61 | 27·38 | 44·31 | 65·22 |
| 100 | 17·33 | 21·75 | 30·39 | 49·90 | 76·08 |
| 200 | 20·93 | 26·58 | 35·89 | 60·62 | 87·37 |
| 400 | 24·18 | 30·08 | 41·80 | 69·42 | 99·96 |
| 800 | 28·45 | 35·23 | 48·22 | 81·13 | 117·18 |
| 1600 | 33·59 | 41·14 | 58·73 | 95·07 | 133·33 |

Tabelle 156.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·0104 | 0·00880 | 0·0124 | 0·00541 | 0·00995 |
| 50 | 0·0119 | 0·00805 | 0·0110 | 0·01020 | 0·01040 |
| 100 | 0·0142 | 0·01023 | 0·0100 | 0·00893 | 0·00998 |
| 200 | 0·0142 | 0·01255 | 0·0101 | 0·00994 | 0·00961 |
| 400 | 0·0148 | 0·01070 | 0·0118 | 0·01070 | 0·01280 |
| 800 | 0·0150 | 0·00972 | 0·0092 | 0·01150 | 0·01410 |
| 1600 | 0·0160 | 0·01106 | 0·0108 | 0·01490 | 0·01580 |

Die Tabellen 151—156 (Fig. 39 und 40) lehren, dass in einer Mischung von Methyl- und Äthylalkohol die Leitfähigkeit des Kobaltchlorids ein Maximum erreicht. In den Kurven zeigt sich eine Senkung, welche ausdrückt, dass die erhaltenen Werte kleiner sind, als man nach dem Gesetze der Mittelwerte erwarten sollte.

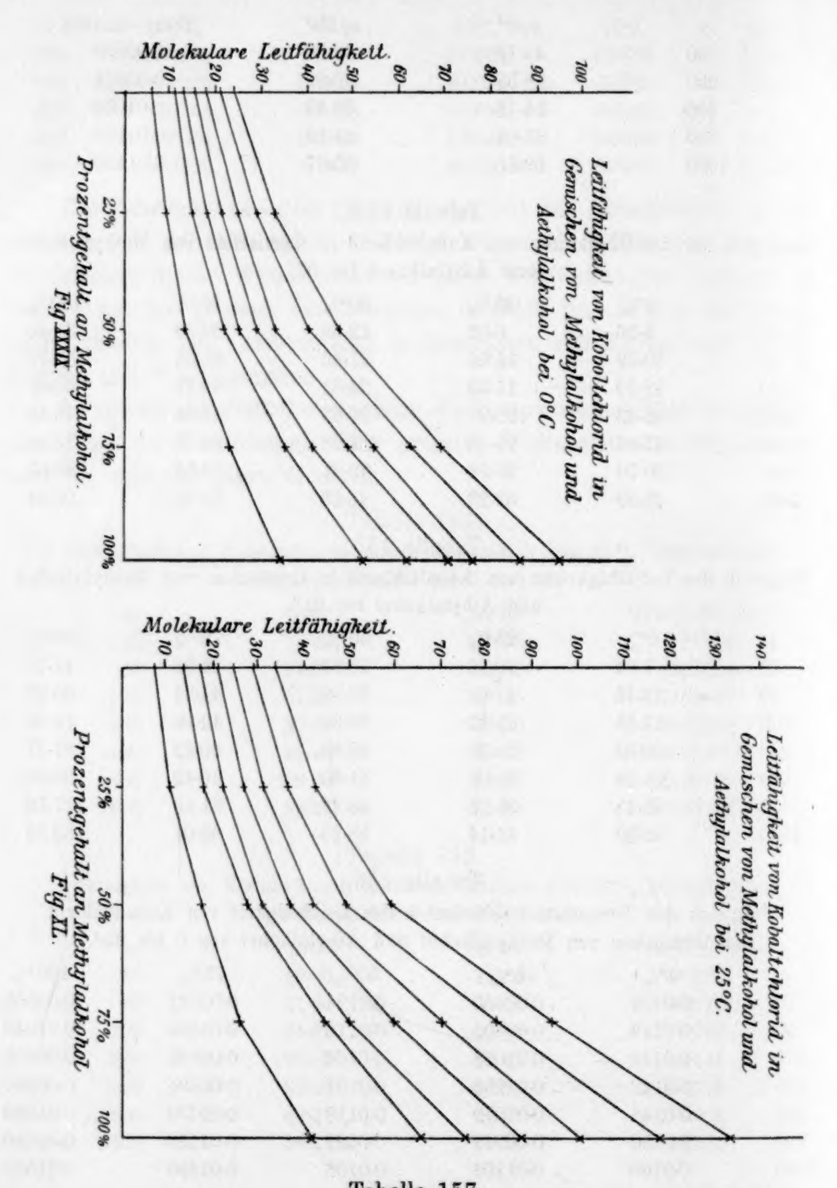


Fig. XXXIX.

Fig. XL.

### Tabelle 157.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 25% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 64·4 | 115·38 | 0·0316 |
| 200 | 67·88 | 118·42 | 0·0298 |

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 400 | 69·13 | 122·39 | 0·0308 |
| 800 | 72·93 | 126·88 | 0·0296 |
| 1600 | 79·34 | 134·69 | 0·0279 |

## Tabelle 158.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 50% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 54·42 | 96·89 | 0·0312 |
| 200 | 57·79 | 106·88 | 0·0340 |
| 400 | 60·29 | 112·70 | 0·0348 |
| 800 | 64·54 | 117·97 | 0·0331 |
| 1600 | 67·80 | 125·54 | 0·0341 |

## Tabelle 159.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 75% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $v_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 33·14 | 70·57 | 0·0452 |
| 200 | 37·98 | 84·48 | 0·0490 |
| 400 | 53·41 | 94·84 | 0·0310 |
| 800 | 61·16 | 109·76 | 0·0318 |
| 1600 | 68·51 | 124·95 | 0·0329 |

## Tabelle 160.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Aceton bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^0$ | $\mu_v 25^0$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 10·10 | 9·47 | — 0·00279 |
| 200 | 10·96 | 9·70 | — 0·00460 |
| 400 | 11·63 | 9·94 | — 0·00581 |
| 800 | 12·66 | 10·11 | — 0·00806 |
| 1600 | 12·79 | 10·45 | — 0·00732 |

## Tabelle 161.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 109·27 | 64·40 | 54·42 | 33·14 | 10·18 |
| 200 | 113·73 | 67·88 | 57·79 | 37·98 | 10·96 |
| 400 | 115·87 | 69·13 | 60·29 | 53·41 | 11·63 |
| 800 | 116·71 | 72·93 | 64·54 | 61·16 | 12·66 |
| 1600 | 117·40 | 79·34 | 67·80 | 68·51 | 12·79 |

Tabelle 162.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Wasser bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 74% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 197·41 | 115·38 | 96·89 | 70·57 | 9·47 |
| 200 | 213·40 | 118·42 | 106·88 | 84·48 | 9·70 |
| 400 | 219·63 | 122·39 | 112·70 | 94·84 | 9·94 |
| 800 | 220·04 | 126·88 | 117·97 | 109·76 | 10·11 |
| 1600 | 221·50 | 134·69 | 125·54 | 124·95 | 10·45 |

Tabelle 163.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Wasser von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0·0322 | 0·0316 | 0·0312 | 0·0452 | — 0·00297 |
| 200 | 0·0350 | 0·0298 | 0·0340 | 0·0490 | — 0·00460 |
| 400 | 0·0358 | 0·0308 | 0·0348 | 0·0310 | — 0·00581 |
| 800 | 0·0354 | 0·0296 | 0·0331 | 0·0318 | — 0·00806 |
| 1600 | 0·0355 | 0·0279 | 0·0341 | 0·0329 | — 0·00732 |

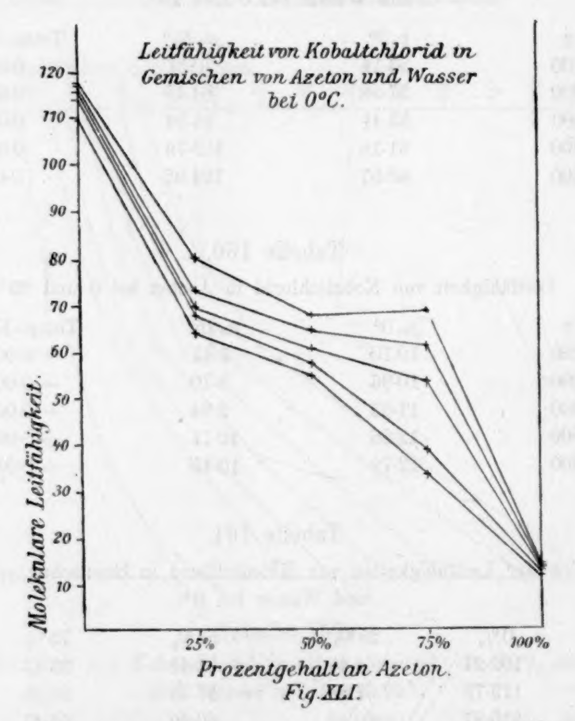


Fig. XLI.

Die Tabellen 157—163 (Fig. 41 und 42) für Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Wasser zeigen, dass bei tiefen Temperaturen

und hohen Verdünnungen ein Wendepunkt besteht. Besondere Beachtung verdient die Tatsache, dass die Werte der Leitfähigkeit in reinem Aceton bei 25° kleiner sind, als die entsprechenden Werte bei 0°, so dass negative Temperaturkoeffizienten entstehen. Die Werte für $\mu_v$ in reinem Aceton sind bei beiden Temperaturen und allen Verdünnungen klein.

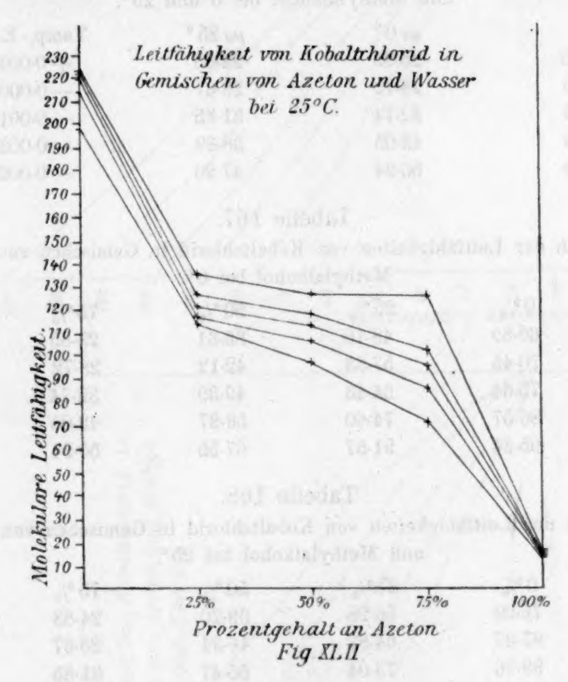


Fig XLII

## Tabelle 164.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 25% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 48·10 | 56·28 | 0·00680 |
| 200 | 57·33 | 64·87 | 0·00526 |
| 400 | 64·43 | 73·04 | 0·00534 |
| 800 | 74·60 | 84·46 | 0·00529 |
| 1600 | 91·57 | 100·09 | 0·00372 |

## Tabelle 165.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 50% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 35·31 | 39·20 | 0·00441 |
| 200 | 42·12 | 46·94 | 0·00458 |

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 400 | 49·39 | 55·47 | 0·00492 |
| 820 | 56·97 | 66·85 | 0·00694 |
| 1600 | 67·55 | 74·11 | 0·00388 |

Tabelle 166.

Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 75% Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\mu_v 0^\circ$ | $\mu_v 25^\circ$ | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 23·85 | 24·83 | + 0·00164 |
| 200 | 28·72 | 28·67 | — 0·00007 |
| 400 | 32·74 | 31·85 | — 0·00108 |
| 800 | 42·05 | 38·69 | — 0·00319 |
| 1600 | 50·94 | 47·20 | — 0·00294 |

Tabelle 167.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton Methylalkohol bei 0°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 60·89 | 48·10 | 35·31 | 23·85 | 10·18 |
| 200 | 70·45 | 57·33 | 42·12 | 28·72 | 10·96 |
| 400 | 75·64 | 64·43 | 49·39 | 32·74 | 11·63 |
| 800 | 86·57 | 74·60 | 56·97 | 42·05 | 12·66 |
| 1600 | 95·54 | 91·57 | 67·55 | 50·94 | 12·79 |

Tabelle 168.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 25°.

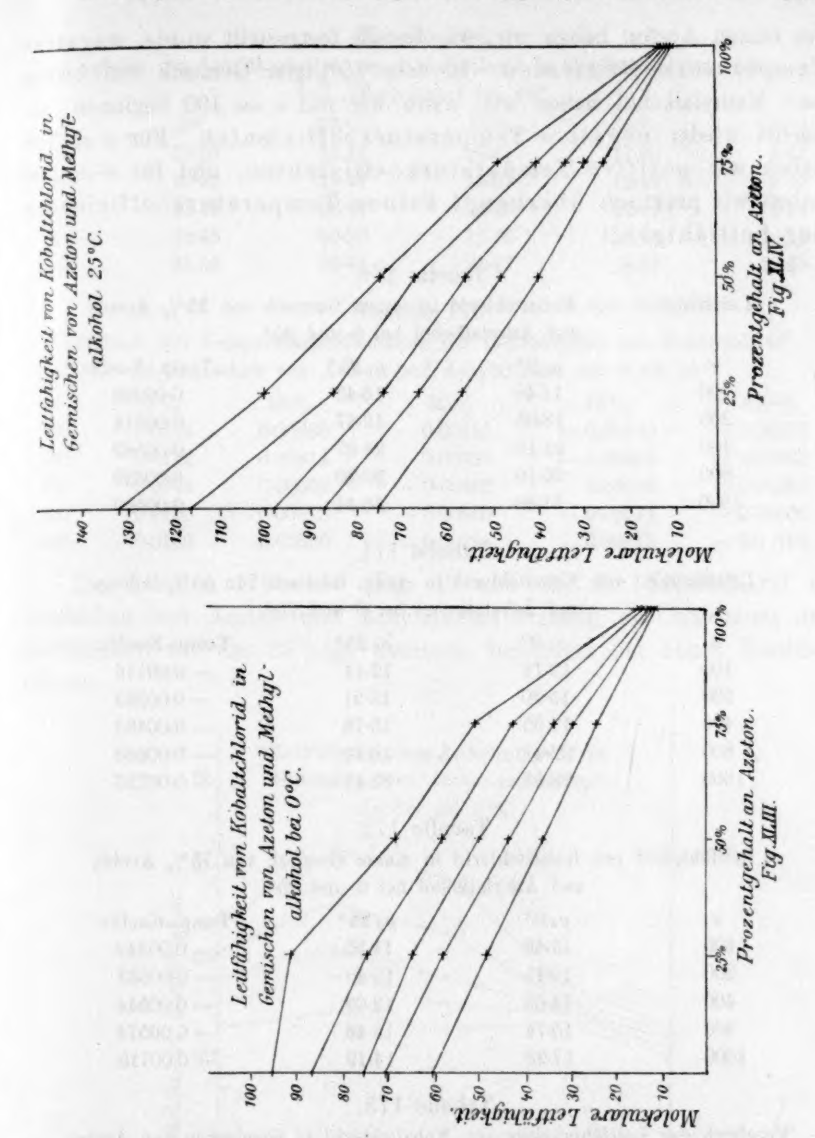
| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 76·08 | 56·28 | 39·20 | 24·83 | 9·47 |
| 200 | 87·37 | 64·87 | 46·94 | 28·67 | 9·70 |
| 400 | 99·96 | 73·04 | 55·47 | 31·85 | 9·94 |
| 800 | 117·18 | 84·46 | 66·85 | 38·69 | 10·11 |
| 1600 | 133·33 | 100·09 | 74·11 | 47·20 | 10·45 |

Tabelle 169.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0·00998 | 0·00680 | 0·00441 | + 0·00164 | — 0·00279 |
| 200 | 0·00961 | 0·00526 | 0·00458 | — 0·00007 | — 0·00460 |
| 400 | 0·01280 | 0·00534 | 0·00492 | — 0·00108 | — 0·00581 |
| 800 | 0·01410 | 0·00529 | 0·00694 | — 0·00319 | — 0·00806 |
| 1600 | 0·01580 | 0·00372 | 0·00388 | — 0·00294 | — 0·00732 |

Beim Studium der Tabellen 164—169 (Fig. 43 und 44) sehen wir, dass Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol weder ein Minimum, noch ein Maximum der Leitfähigkeit gibt. Die Werte




bei fast allen Verdünnungen sind so, wie wir sie nach dem Gesetz der Mittelwerte erwarten müssten. Es sei daran erinnert, dass Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei beiden Temperaturen ein Maximum der Leitfähigkeit ergab.

Bei der Untersuchung der Temperaturkoeffizienten erkennen wir, dass wir es da mit einer ganz besondern Erscheinung zu tun haben.

Im reinen Aceton haben wir, wie bereits festgestellt wurde, negative Temperaturkoeffizienten. In dem 75%igen Gemisch von Aceton und Methylalkohol haben wir, wenn wir mit $v = 400$ beginnen, zunächst wieder negative Temperaturkoeffizienten. Für $v = 100$ haben wir positive Temperaturkoeffizienten, und für $v = 200$ haben wir praktisch überhaupt keinen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

Tabelle 170.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 25% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 14·40 | 15·43 | 0·00286 |
| 200 | 18·05 | 19·47 | 0·00314 |
| 400 | 21·19 | 23·67 | 0·00562 |
| 800 | 26·10 | 30·20 | 0·00628 |
| 1600 | 31·80 | 36·41 | 0·00580 |

Tabelle 171.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 50% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 12·78 | 12·41 | — 0·00116 |
| 200 | 15·20 | 13·91 | — 0·00339 |
| 400 | 17·95 | 15·78 | — 0·00483 |
| 800 | 22·47 | 18·76 | — 0·00660 |
| 1600 | 28·67 | 23·47 | — 0·00726 |

Tabelle 172.

**Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in einem Gemisch von 75% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\mu_v$ 0° | $\mu_v$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|
| 100 | 13·46 | 11·95 | — 0·00449 |
| 200 | 14·41 | 12·49 | — 0·00533 |
| 400 | 14·69 | 12·69 | — 0·00544 |
| 800 | 15·74 | 13·48 | — 0·00574 |
| 1600 | 17·28 | 14·19 | — 0·00715 |

Tabelle 173.

**Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 12·79 | 14·40 | 12·78 | 13·46 | 10·18 |
| 200 | 15·43 | 18·05 | 15·20 | 14·41 | 10·96 |
| 400 | 17·66 | 21·19 | 17·95 | 14·69 | 11·63 |
| 800 | 20·70 | 26·10 | 22·47 | 15·74 | 12·66 |
| 1600 | 23·99 | 31·80 | 28·67 | 17·28 | 12·79 |

Tabelle 174.

Vergleich der Leitfähigkeiten von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 17·33 | 15·43 | 12·41 | 11·95 | 9·47 |
| 200 | 20·93 | 19·47 | 13·91 | 12·49 | 9·70 |
| 400 | 24·18 | 23·67 | 15·78 | 12·69 | 9·94 |
| 800 | 28·45 | 30·20 | 18·76 | 13·48 | 10·11 |
| 1600 | 33·59 | 36·41 | 23·47 | 14·19 | 10·45 |

Tabelle 175.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0·0142 | 0·00286 | — 0·00116 | — 0·00449 | — 0·00279 |
| 200 | 0·0142 | 0·00314 | — 0·00339 | — 0·00533 | — 0·00460 |
| 400 | 0·0148 | 0·00562 | — 0·00483 | — 0·00544 | — 0·00581 |
| 800 | 0·0150 | 0·00628 | — 0·00660 | — 0·00574 | — 0·00806 |
| 1600 | 0·0160 | 0·00580 | — 0·00726 | — 0·00715 | — 0·00732 |

Die Tabellen 170—175 (Fig. 45 und 46) für Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol ergeben ein Maximum der Leitfähigkeit für das 25%ige Gemisch, besonders bei hohen Verdünnungen.

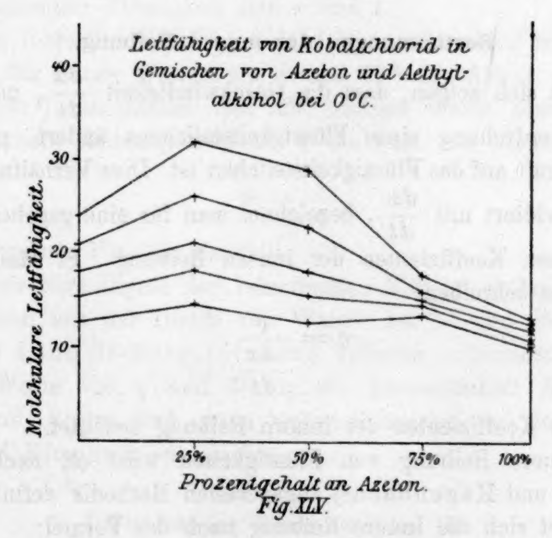


Fig. XLV.

Bei den Gemischen von Aceton und Äthylalkohol haben wir negative Temperaturkoeffizienten nicht nur für das reine Aceton und die 75%ige Mischung, sondern auch für das 50%ige Gemisch. Im Falle

des Acetons und Methylalkohols waren die Temperaturkoeffizienten nur für reines Aceton und das 75%ige Gemisch **negativ** gewesen. Gleichsinnig mit der Zunahme der Verdünnung haben wir ein Wachstum im Werte der Temperaturkoeffizienten, und zwar nicht nur bei den reinen Lösungsmitteln, sondern auch bei den Gemischen.

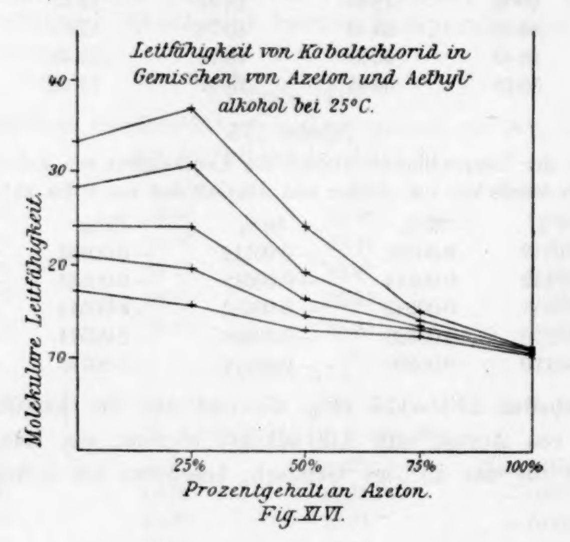


Fig. XLVI.

**Bestimmungen der innern Reibung.**

Es lässt sich zeigen, dass die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$, mit der sich die Winkelverdrehung eines Flüssigkeitsteilchens ändert, proportional der Schwerkraft auf das Flüssigkeitsteilchen ist. Dies Verhältnis, Schwerkraft ($S$) dividiert mit $\frac{dx}{dt}$, bezeichnet man für eine gegebene Flüssigkeit als dessen Koeffizienten der innern Reibung. Er lässt sich folgendermassen schreiben:

$$\eta = \frac{\varrho}{\frac{dx}{dt}},$$

worin $\eta$ den Koeffizienten der innern Reibung bedeutet.

Die innere Reibung von Flüssigkeiten wird oft nach der von Poiseuille und Hagenbach[1]) angegebenen Methodik definiert. Hierbei berechnet sich die innere Reibung nach der Formel:

$$\eta = \frac{P\pi r^4 t}{8vl},$$

[1]) Hagenbach, Pogg. Ann. **19**, 385 (1860).

in der $P$ den wirklichen Druck vermindert um den Druck, der nötig sein würde, um der Flüssigkeit die ihr während des Durchflusses durch die Kapillare innewohnende kinetische Energie mitzuteilen, $t$ die Ausflusszeit durch die Kapillare vom Radius $r$ und der Länge $l$, und $v$ das Volumen der während der Zeit $t$ ausfliessenden Flüssigkeit bedeuten.

Gewöhnlich wird jedoch die innere Reibung von Flüssigkeiten nach der von Ostwald empfohlenen Methode ausgeführt. Nach dieser messen wir die Ausflusszeit eines bestimmten Volumens durch ein Kapillarrohr unter dem von dem Niveauunterschied der beiden freien Oberflächen der Flüssigkeiten herrührenden Drucke. Die Viskosität berechnet sich dann als das Verhältnis der Ausflusszeit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu der Ausflusszeit eines gleichen Volumens Wasser, multipliziert mit dem spezifischen Gewicht der Lösung. Dies wird durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$\eta = \eta_0 \frac{s\,t}{s_0 t_0},$$

in der $\eta_0$ den Koeffizienten der innern Reibung für Wasser, $s_0$ sein spezifisches Gewicht, und $t_0$ seine Ausflusszeit bei einer gegebenen Temperatur bedeuten. Das spezifische Gewicht und die Ausflusszeit der zu untersuchenden Flüssigkeit sind $s$ und $t$.

In den folgenden Tabellen, welche Viskositätszahlen enthalten, sind die Werte für reines Wasser von 0 und 25° der Arbeit von Thorpe und Rodger[1]) entnommen und alle übrigen Werte hierauf bezogen. $\eta$ ist die innere Reibung, während $\Phi$ die nach der Gleichung:

$$\Phi = \frac{1}{\eta}$$

sich berechnende Fluidität darstellt.

Die jeweilige Dichte der betreffenden Flüssigkeit bei 0° und 25° ist verglichen mit der Dichte von Wasser bei 0° und 25°, wofür die Werte den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen sind.

Die Werte von $\eta$ und $\Phi$ für die Lösungsmittel Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und deren binäre Gemische sind der Arbeit von Jones und Bingham entnommen.

Tabelle 176.

**Fluidität von Wasser bei 0 und 25°.**

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| Lösungsmittel | 0·01778 | 56·24 | 0·00891 | 112·3 | 0·0398 |

[1]) Phil. Trans. **185 A**, 307 (1894).

Tabelle 177.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·01874 | 53·36 | 0·009077 | 110·17 | 0·0425 |
| 1600 | 0·01827 | 54·73 | 0·008963 | 111·57 | 0·0415 |
| Lösungsmittel | 0·01778 | 56·24 | 0·008910 | 112·30 | 0·0398 |

Tabelle 178.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·034216 | 29·22 | 0·01440 | 69·43 | 0·0550 |
| 1600 | | | 0·01420 | 70·42 | |
| Lösungsmittel | 0·033350 | 29·98 | 0·01409 | 70·94 | 0·0546 |

Tabelle 179.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·03703 | 27·00 | 0·01680 | 59·53 | 0·0482 |
| 1600 | | 27·00 | 0·01639 | 61·01 | |
| Lösungsmittel | 0·03642 | 27·46 | 0·01611 | 62·04 | 0·0503 |

Tabelle 180.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·01345 | 74·32 | |
| 1600 | | | 0·01298 | 77 | |
| Lösungsmittel | 0·02576 | 38·82 | 0·01283 | 77·92 | 0·0402 |

Tabelle 181.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in Methylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·008994 | 111·18 | 0·006124 | 163·28 | 0·0187 |
| 1600 | 0·008346 | 119·82 | 0·005635 | 117·46 | 0·0192 |
| Lösungsmittel | 0·008185 | 122·20 | 0·005659 | 176·70 | 0·0178 |

Tabelle 182.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

Fluidität bei 0°:

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 53·36 | 29·22 | 27 | | 111·18 |
| 1600 | 54·73 | | | | 119·82 |
| Lösungsmittel | 56·24 | 29·98 | 27·46 | 38·82 | 122·2 |

Fluidität bei 25°:

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 110·17 | 69·43 | 59·53 | 74·32 | 163·28 |
| 1600 | 111·57 | 70·42 | 61·01 | 77·00 | 177·46 |
| Lösungsmittel | 112·3 | 70·94 | 62·04 | 77·92 | 176·70 |

## Tabelle 183.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser von 0 bis 25°.

| v | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·0425 | 0·0558 | 0·0482 | | 0·0187 |
| 1600 | 0·0415 | | | | 0·0192 |
| Lösungsmittel | 0·0398 | 0·0546 | 0·0503 | 0·0402 | 0·0178 |

## Tabelle 184.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| v | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·01832 | 54·57 | |
| 1600 | | | 0·01818 | 55·00 | |
| Lösungsmittel | 0·0526 | 18·99 | 0·01810 | 55·22 | 0·0763 |

## Tabelle 185.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 50°.

| v | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·06922 | 14·45 | 0·02453 | 40·77 | 0·0728 |
| 1600 | | | 0·02407 | 41·53 | |
| Lösungsmittel | 0·0672 | 14·88 | 0·02405 | 41·56 | 0·0717 |

## Tabelle 186.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

| v | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·02204 | 45·36 | |
| 1600 | | | 0·02139 | 46·75 | |
| Lösungsmittel | 0·05167 | 19·35 | 0·02118 | 47·21 | 0·0575 |

## Tabelle 187.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| v | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·02441 | 40·96 | 0·01366 | 73·18 | 0·0314 |
| 1600 | 0·02199 | 45·48 | 0·01224 | 81·69 | 0·0318 |
| Lösungsmittel | 0·01856 | 53·88 | 0·01106 | 90·35 | 0·0271 |

## Tabelle 188.

**Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.**

Fluidität bei 0°:

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 53·36 | | 14·45 | | 40·96 |
| 1600 | 54·73 | | | | 45·48 |
| Lösungsmittel | 56·24 | 18·99 | 14·88 | 19·35 | 53·88 |

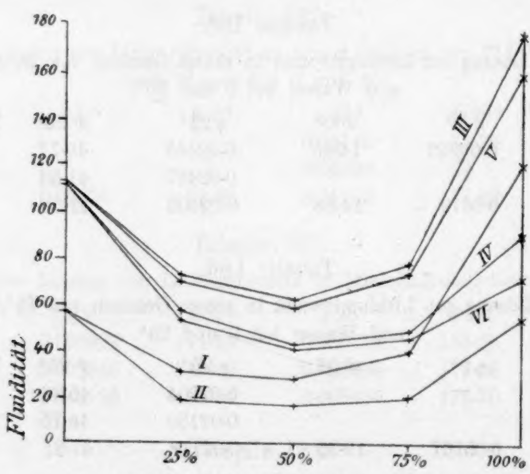
Fluidität bei 25°:

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 110·17 | 54·57 | 40·77 | 45·36 | 73·18 |
| 1600 | 111·57 | 55 | 41·53 | 46·75 | 81·69 |
| Lösungsmittel | 112·3 | 55·22 | 41·56 | 47·21 | 90·35 |

## Tabelle 189.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser von 0 bis 25°.**

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·0425 | | 0·0728 | | 0·0314 |
| 1600 | 0·0415 | | | | 0·0318 |
| Lösungsmittel | 0·0398 | 0·0763 | 0·0717 | 0·0575 | 0·0271 |




*prozentische Zusammensetzung.*

*Fig. XLVII.*

*I Methylalkohol u. Wasser bei 0° C.*
*II Aethylalkohol u. Wasser bei 0° C.*
*III Methylalkohol u. Wasser bei 25° C.*
*IV Aethylalkohol u. Wasser bei 25° C.*
*V $\frac{n}{10}$ Li.Br in Methylalkohol u. Wasser bei 25° C.*
*VI $\frac{n}{10}$ Li.Br in Aethylalkohol u. Wasser bei 25° C.*

Die Tabellen 176—189 (Figur 47) zeigen, dass ein Minimum der Fluidität nicht nur bei Gemischen der reinen Lösungsmittel — Methylalkohol und Wasser, und Äthylalkohol und Wasser — bei beiden Temperaturen besteht, sondern dass dies auch für in den obigen Lösungsmitteln aufgelöstes Lithiumbromid gilt. Da die Fluidität einer Flüssigkeit der reziproke Wert ihrer innern Reibung ist, so müsste die Kurve der innern Reibung in den obengenannten Fällen durch ein Maximum gehen. Es ist bereits eine grosse Anzahl von Untersuchungen über die innern Reibungen von Alkoholen und Wasser ausgeführt worden, besonders von Poisseuille[1]), Stephan[2]), Pagliani und Battelli[3]), Noack[4]) und Traube[5]). Ganz neuerdings sind einige Arbeiten über die innere Reibung von Gemischen aus Alkoholen und Wasser von Dunstan[6]), Blanchard[7]) und Varenne und Godefroy[8]) ausgeführt worden. Alle diese Forscher fanden, dass bei Gemischen der Alkohole mit Wasser die innere Reibung der Gemische grösser ist, als man nach dem Gesetz der Mittelwerte erwarten sollte.

Jones und Carroll[9]) haben die Fluiditäten der verschiedenen Gemische von Methyl- und Äthylalkohol und Wasser für die Temperaturen 0, 10, 20 und 30° aus den Ergebnissen von Pagliani und Battelli[10]) und Traube[11]) berechnet, sowie die dazugehörigen Fluiditätskurven gezeichnet. Die von ihnen so gefundenen Kurven ähneln den von uns erhaltenen.

Tabelle 190.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten von Leitfähigkeit und Fluidität in Gemischen von Methylalkohol und Wasser.**

| *v* | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Fluidität: | | | |
| Lösungsmittel | | 0·0398 | 0·0546 | 0·0503 | 0·0402 | 0·0178 |
| | | | Leitfähigkeit: | | | |
| 10 | *LiBr* | 0·0329 | 0·0435 | 0·041 | 0·0314 | 0·0159 |
| 1600 | *LiBr* | 0·0357 | 0·0437 | 0·042 | 0·0335 | 0·0181 |
| 10 | $CoCl_2$ | 0·0324 | 0·0440 | 0·040 | 0·0324 | 0·00995 |
| 1600 | $CoCl_2$ | 0·0355 | 0·0472 | 0·0411 | 0·0257 | 0·0158 |

[1]) Mem. Inst. Paris **9**, 433 (1896). [2]) Wied. Ann. **17**, 673 (1883).
[3]) Atti di Rend. Accad. delle Sc. d. Torino **20**, 607 (1885).
[4]) Wied. Ann. **27**, 289 (1886).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 871 (1886).
[6]) Journ. Chem. Soc. **85**, 817 (1904).
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1315 (1904).
[8]) Compt. rend. **137**, 992 (1903); **138**, 990 (1904).
[9]) Diese Zeitschr. **56**, 163 (1906). Amer. Chem. Journ. **32**, 321 (1904).
[10]) Loc. cit. [11]) Loc. cit.

Tabelle 191.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Fluidität von Gemischen von Äthylalkohol und Wasser.**

| *v* | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Fluidität:** | | | | |
| Lösungsmittel | | 0·0398 | 0·0763 | 0·0717 | 0·0575 | 0·0271 |
| | | **Leitfähigkeit:** | | | | |
| 10 | *LiBr* | 0·0329 | 0·0557 | 0·0595 | 0·0437 | 0·0253 |
| 1600 | *LiBr* | 0·0357 | 0·0448 | 0·0596 | 0·0465 | 0·0242 |
| 10 | $CoCl_2$ | 0·0324 | 0·0565 | 0·0585 | 0·0399 | 0·0104 |
| 1600 | $CoCl_2$ | 0·0355 | 0·0579 | 0·0583 | 0·0463 | 0·0160 |

Die Tabellen 190 und 191 zeigen, dass die Temperaturkoeffizienten der Fluidität und Leitfähigkeit in gleicher Weise sich verändern. Die letztern sind jedoch durchweg kleiner, als die erstern.

Tabelle 192.

**Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Aceton und Wasser bei 0 und bei 25°.**

| *v* | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·01366 | 73·19 | |
| 1600 | | | 0·01356 | 73·72 | |
| Lösungsmittel | 0·0293 | 34·12 | 0·01276 | 78·37 | 0·0518 |

Tabelle 193.

**Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Aceton und Wasser bei 0 und 25°.**

| *v* | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·03102 | 32·23 | 0·01428 | 70·00 | 0·0468 |
| 1600 | | | 0·01369 | 73·00 | |
| Gelöster Stoff | 0·03027 | 33·03 | 0·01330 | 74·96 | 0·0508 |

Tabelle 194.

**Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Aceton und Wasser bei 0 und bei 25°.**

| *v* | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·009562 | 104·58 | |
| 1600 | | | 0·009263 | 107·95 | |
| Gelöster Stoff | 0·017 | 58·8 | 0·008904 | 112·30 | 0·0364 |

Tabelle 195.

**Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in Aceton bei 0 und bei 25°.**

| *v* | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·004302 | 232·45 | 0·003484 | 286·96 | 0·0093 |
| 1600 | 0·004117 | 242·85 | 0·003339 | 299·42 | 0·0093 |
| Lösungsmittel | 0·004097 | 244·1 | 0·003237 | 308·9 | 0·0106 |

## Tabelle 196.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0 und bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Fluidität bei 0°:** | | |
| 10 | 53·36 | | 32·23 | | 232·45 |
| 1600 | 54·73 | | | | 242·85 |
| Lösungsmittel | 56·24 | 34·12 | 33·03 | 58·8 | 244·1 |
| | | | **Fluidität bei 25°:** | | |
| 10 | 110·17 | 73·19 | 70 | 104·58 | 286·96 |
| 1600 | 111·57 | 73·72 | 73 | 107·95 | 299·42 |
| Lösungsmittel | 112·3 | 78·37 | 74·96 | 112·3 | 308·9 |

## Tabelle 197.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Wasser von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·0425 | | 0·0468 | | 0·0093 |
| 1600 | 0·0415 | | | | 0·0093 |
| Lösungsmittel | 0·0398 | 0·0518 | 0·0508 | 0·0364 | 0·0106 |

## Tabelle 198.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Aceton und Methylalkohol bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·005455 | 183·3 | |
| 1600 | | | 0·005068 | 197·29 | |
| Lösungsmittel | 0·006498 | 153·9 | 0·004615 | 216·7 | 0·0163 |

## Tabelle 199.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Aceton und Methylalkohol bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·006265 | 159·61 (?) | 0·004527 | 220·87 | 0·0153 |
| 1600 | 0·005774 | 173·17 | 0·004234 | 236·18 | 0·0145 |
| Lösungsmittel | 0·005336 | 187·4 | 0·003891 | 257 | 0·0148 |

## Tabelle 200.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Aceton und Methylalkohol bei 0 und bei 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·003775 | 264·88 | |
| 1600 | | | 0·003581 | 279·25 | |
| Lösungsmittel | 0·004501 | 222·2 | 0·003446 | 290·1 | 0·0122 |

## Tabelle 201.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0 und bei 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Fluidität bei 0°: | | |
| 10 | 111·18 | | 159·6 (?) | | 232·45 |
| 1600 | 119·82 | | 73·17 | | 242·85 |
| Lösungsmittel | 122·20 | 153·9 | 187·4 | 222·2 | 244·10 |
| | | | Fluidität bei 25°: | | |
| 10 | 163·28 | 183·3 | 220·87 | 264·88 | 286·96 |
| 1600 | 177·46 | 197·29 | 236·18 | 279·25 | 299·42 |
| Lösungsmittel | 176·7 | 216·7 | 257 | 290·1 | 308·9 |

## Tabelle 202.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol von 0 bis 25°.

| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·0187 | | 0·0153 | | 0·0093 |
| 1600 | 0·0192 | | 0·0145 | | 0·0093 |
| Lösungsmittel | 0·0178 | 0·0163 | 0·0148 | 0·0122 | 0·0106 |

## Tabelle 203.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 25% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·008218 | 121·69 | |
| 1600 | | | 0·007731 | 129·34 | |
| Lösungsmittel | 0·01041 | 96·08 | 0·006714 | 148·9 | 0·022 |

## Tabelle 204.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 50% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·007353 | 136 | 0·005554 | 180·05 | 0·0129 |
| 1600 | | | 0·005165 | 193·59 | |
| Lösungsmittel | 0·006801 | 147 | 0·004874 | 205·2 | 0·0148 |

## Tabelle 205.

Fluidität einer Lösung von Lithiumbromid in einem Gemisch von 75% Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| $v$ | $\eta$ 0° | $\Phi$ 0° | $\eta$ 25° | $\Phi$ 25° | Temp.-Koeffiz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 0·004237 | 235·99 | |
| 1600 | | | 0·003874 | 258·1 | |
| Lösungsmittel | 0·00499 | 200·4 | 0·003776 | 264·8 | 0·01296 |

Tabelle 206.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

| | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Fluidität bei 0°: | | |
| 10 | 40·96 | | 136 | | 232·45 |
| 1600 | 45·48 | | | | 242·85 |
| Lösungsmittel | 53·88 | 96·08 | 147 | 200·4 | 244·10 |
| | | | Fluidität bei 25°: | | |
| 10 | 73·18 | 121·69 | 180·05 | 235·99 | 286·96 |
| 1600 | 81·69 | 129·34 | 193·59 | 258·10 | 299·42 |
| Lösungsmittel | 90·35 | 148·90 | 205·20 | 264·80 | 308·90 |

Tabelle 207.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

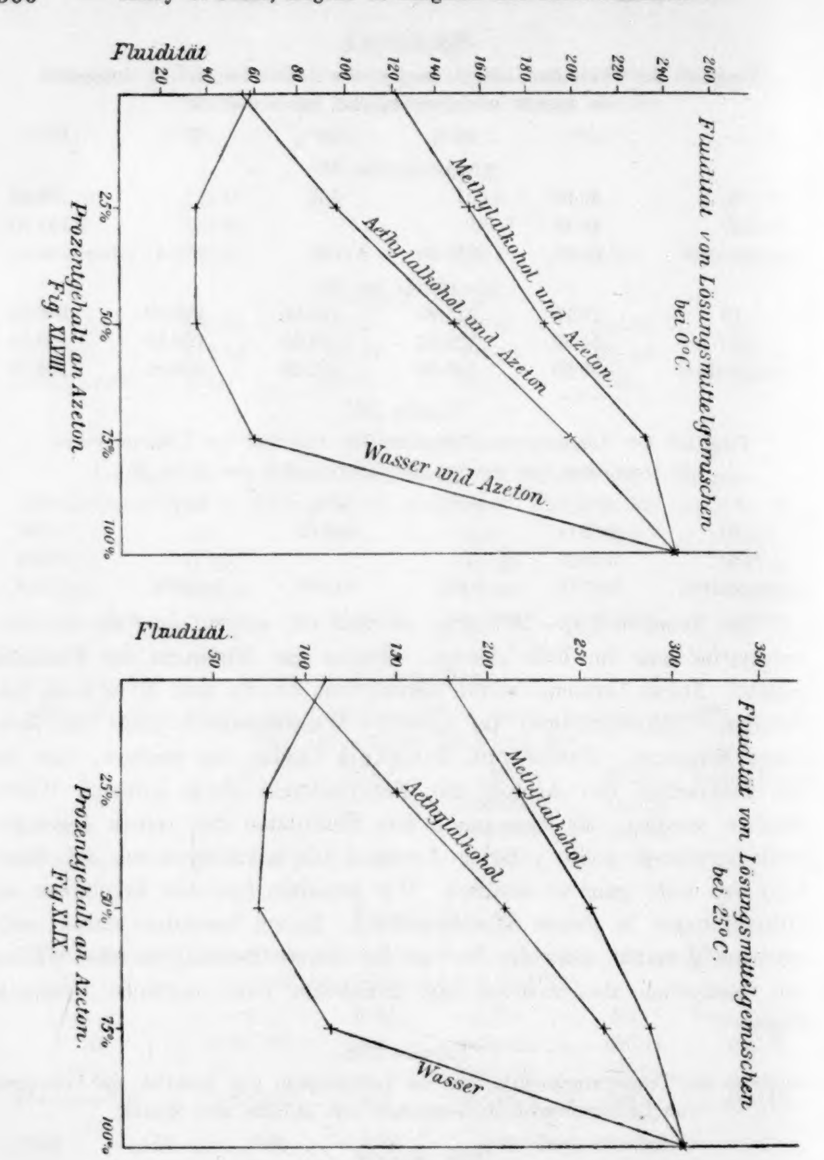
| $v$ | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·0314 | | 0·0129 | | 0·0093 |
| 1600 | 0·0318 | | | | 0·0093 |
| Lösungsmittel | 0·0271 | 0·022 | 0·0148 | 0·01296 | 0·0106 |

Die Tabellen 192—207 (Fig. 48 und 49) zeigen, dass für die Lösungsmittel nur im Falle Aceton—Wasser ein Minimum der Fluidität besteht. Diese Tatsache wurde bereits von Jones und Bingham beobachtet. Lithiumbromid im Aceton—Wassergemisch zeigt ein ähnliches Minimum. Jones und Bingham fanden des weitern, dass in den Gemischen von Aceton mit Methylalkohol etwas grössere Werte erhalten wurden, als man nach den Fluiditäten der reinen Lösungsmittel erwarten sollte. Beim Aceton—Äthylalkoholgemisch ist diese Wirkung nicht ganz so deutlich. Wir erhielten ähnliche Ergebnisse an Lithiumbromid in diesen Lösungsmitteln. Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Kurven der innern Reibung in allen Fällen von Gemischen des Acetons mit Alkoholen eine deutliche Senkung zeigen.

Tabelle 208.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Fluidität der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Lithium und Wasser.

| $v$ | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Fluidität: | | |
| Lösungsmittel | | 0·0398 | 0·0518 | 0·0508 | 0·0364 | 0·0106 |
| | | | | Leitfähigkeit: | | |
| 10 | $LiBr$ | 0·0329 | 0·0429 | 0·0432 | 0·0315 | 0·00729 |
| 1600 | „ | 0·0357 | 0·0401 | 0·0437 | 0·0372 | 0·00847 |
| 100 | $CoCl_2$ | 0·0322 | 0·0316 | 0·0312 | 0·0452 | — 0·00279 |
| 1600 | „ | 0·0355 | 0·0279 | 0·0341 | 0·0329 | — 0·00732 |




## Tabelle 209.

**Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Fluidität der Lösungen von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Methylalkohol.**

| $v$ | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Fluidität:** | | | | |
| Lösungsmittel | | 0·0178 | 0·0163 | 0·0148 | 0·0122 | 0·0106 |

| $v$ | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Leitfähigkeit:** | | | |
| 10 | *LiBr* | 0·01590 | 0·01430 | 0·00939 | 0·01120 | 0·00729 |
| 1600 | „ | 0·01810 | 0·01530 | 0·01340 | 0·01040 | 0·00847 |
| 10 | $CoCl_2$ | 0·00998 | 0·00680 | 0·00441 | 0·00164 | — 0·00279 |
| 1600 | „ | 0·01580 | 0·00372 | 0·00388 | — 0·00294 | — 0·00732 |

## Tabelle 210.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Fluidität von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol

| $v$ | Gelöster Stoff | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Fluidität:** | | | |
| Lösungsmittel | | 0·0271 | 0·022 | 0·0148 | 0·0129 | 0·0106 |
| | | | **Leitfähigkeit:** | | | |
| 10 | *LiBr* | 0·0253 | 0·01680 | 0·01350 | 0·00850 | 0·00729 |
| 1600 | „ | 0·0242 | 0·02060 | 0·01590 | 0·01030 | 0·00847 |
| 10 | $CoCl_2$ | 0·0142 | 0·00286 | — 0·00116 | — 0·00449 | — 0·00279 |
| 1600 | „ | 0·0160 | 0·00580 | — 0·00726 | — 0·00715 | — 0·00732 |

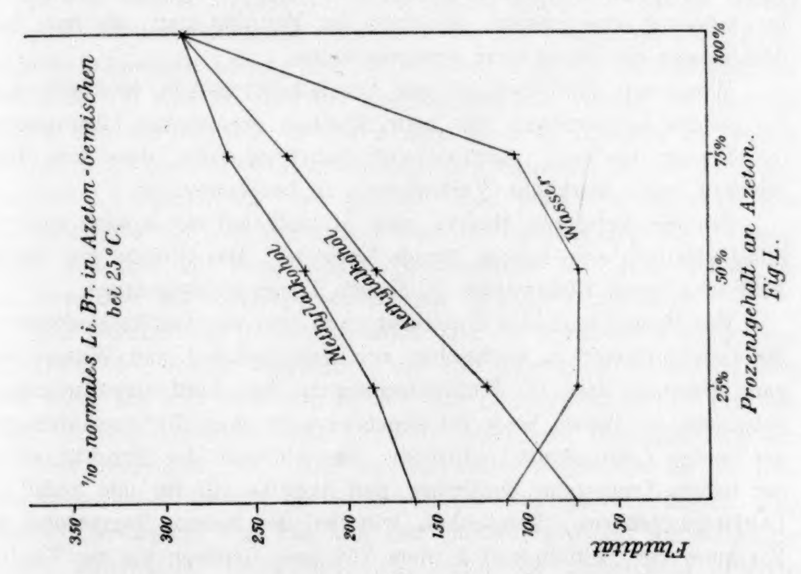



Fig. L.

Die Tabellen 208—210 zeigen, dass die Temperaturkoeffizienten der Fluidität und der Leitfähigkeit für Lithiumbromid in sehr ähnlicher Weise sich ändern, obwohl die letztern meistenteils kleiner sind als die erstern. Anomale Ergebnisse erhielten wir an Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und den Alkoholen, soweit die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Betracht kommen.

## Diskussion der Ergebnisse.

### A. Fluidität und Leitfähigkeit.

Es wurde bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit ausgesprochen, dass zwischen Leitfähigkeit und Fluidität ein Parallelismus besteht; da nun die Leitfähigkeit einer Lösung zum Teil von ihrer Fluidität abhängig ist, wollen wir zuerst die Fluiditätskurven diskutieren, um dann in Verbindung mit diesen die Leitfähigkeitskurven zu behandeln.

Wenn Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton mit Wasser gemischt wird, so hat eine Volumenverminderung und eine Wärmeentwicklung statt, und wir finden ein starkes Abweichen der Fluiditätskurve von einer geraden Linie. In andern Worten, wir haben ein ausgeprägtes Maximum der innern Reibung, — eine Tatsache, die mehr oder weniger allgemein für alle Fälle zu gelten scheint, wo Wasser mit organischen Flüssigkeiten gemischt wird. Ausser Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton geben noch Propylalkohol, Isopropylalkohol, Buttersäure, Isobuttersäure beim Mischen mit Wasser Viskositätsmaxima. Es hat jedesmal eine grössere Abnahme der Fluidität statt, als man nach dem Gesetz der Mittelwerte erwarten sollte.

Wenn man Methylalkohol mit Äthylalkohol mischt, lässt sich nicht die gleiche Beobachtung, wie beim Mischen organischer Lösungsmittel mit Wasser machen. Arrhenius[1]) hat festgestellt, dass hier beim Mischen keine merkliche Veränderung zu beobachten ist.

Für Gemische von Methyl- oder Äthylalkohol mit Aceton stellt die Fluiditätskurve eine nahezu gerade Linie dar. Das Gleiche gilt für die Auflösung eines Elektrolyten in diesem Lösungsmittelgemisch.

Die Betrachtung der Fluiditätskurven und der Leitfähigkeitskurven für Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser lehrt ganz deutlich, dass das Fluiditätsminimum dem Leitfähigkeitsminimum entspricht, — indem beide im allgemeinen in dem 50%igen Gemische der beiden Lösungsmittel auftreten. Das Abflauen der Fluidität ist bei der tiefern Temperatur deutlicher, und dasselbe gilt für den Abfall der Leitfähigkeitskurve. Tatsächlich tritt bei der höhern Temperatur das Minimum der Leitfähigkeit in dem 75%igen Gemisch bis zur Verdünnung $v = 100$ auf, von wo ab das Minimum sich bis zur 50%igen Mischung verschiebt.

Bei den Gemischen von Äthylalkohol und Wasser kommt das Minimum der Fluidität in das 50%ige Gemisch zu liegen und ist bei der tiefern Temperatur deutlicher. Das Leitfähigkeitsminimum tritt in

---

[1]) Diese Zeitschr. 1, 285 (1887).

diesem Falle in dem 75%igen Gemisch auf und ist bei 25° nur mehr sehr schwach, obwohl die Werte in beiden Fällen viel kleiner sind, als das Gesetz der Mittelwerte erwarten lässt. Wir haben also sowohl für Methylalkohol—Wasser, wie für Äthylalkohol—Wasser die Neigung, mit steigender Temperatur das Minimum nach dem Gemisch mit dem grössern Prozentgehalt Alkohol hin zu verschieben.

Bei seinen Arbeiten an Gemischen von Äthylalkohol und Wasser fand Stephan[1]), dass die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität einander sehr ähnlich waren. In seinen Kurven war ein Minimum zu beobachten. Er schlug die folgenden Gleichungen vor:

$$k = \frac{KH}{\eta}$$

und:

$$k = \frac{\omega KH}{\omega' \eta},$$

von denen die erste für Gemische bis hinauf zum Minimum, und die zweite von diesem Punkte an weiter gelten sollte. $K$ hat in beiden Formeln dieselbe Bedeutung und steht für die Leitfähigkeit der äquivalenten wässerigen Lösung des Elektrolyten; $k$ ist die Leitfähigkeit des Gemisches; $H$ und $H'$ sind die Koeffizienten der innern Reibung für Wasser und das Gemisch; $\omega$ und $\omega'$ sind die Prozentgehalte an Wasser des Gemisches und der wässerig-alkoholischen Mischung mit der kleinsten Fluidität. Stephan zog den Schluss, dass jedes Ion Moleküle des Lösungsmittels mit sich führt, und dass die Ionenreibung die Reibung dieser Molekeln mit dem übrigen Lösungsmittel ist. Hier haben wir den Gedanken der Ionenhydratation sehr deutlich eingeführt.

Der Gedanke der Ionenhydratation oder der Ionenhüllen wurde von Kohlrausch[2]) weiter ausgeführt, der die Hypothese vorschlug, dass „um jedes Ion sich eine Atmosphäre des Lösungsmittels mit ihm bewegt, deren Dimensionen sich durch die besondern Eigentümlichkeiten des Ions bestimmen. . . . . Der elektrolytische Widerstand ist ein Reibungswiderstand, der mit der Grösse dieser Atmosphäre zunimmt. Die direkte Einwirkung von Ion und den äussern Anteilen des Lösungsmittels aufeinander vermindert sich, wenn die Atmosphäre grössere Dimensionen annimmt. Für ein langsam sich bewegendes Ion würde nur die Reibung von Wasser gegen Wasser in Betracht kommen, so dass der elektrolytische Widerstand denselben Temperaturkoeffizienten haben wird, wie die innere Reibung des Wassers, vorausgesetzt, dass

[1]) Wied. Ann. 17, 673 (1883).
[2]) Proc. Roy. Acad. 71, 338 (1903).

die Grösse der Hülle sich mit der Temperatur nicht verändert. Wenn jedoch die Hülle beim Ansteigen der Temperatur kleiner wird, muss das Wachstum der Leitfähigkeit mit der Temperatur grösser werden, als das der Fluidität. Diese scheint für das am langsamsten sich bewegende einwertige Ion, Lithium, zuzutreffen."

Im Falle der Alkohole und Wasser ist dies Minimum der Leitfähigkeit durch manche Forscher völlig für die Bildung von Hydraten in Anspruch genommen worden. Zuerst wurde diese Ansicht von Zelinsky und Krapiwin[1]) ausgesprochen. Das Minimum der Fluidität wird der Bildung molekularer Aggregate zugeschrieben, die beim Mischen der Lösungsmittel entstehen. Für den Fall des Methylalkohols und Acetons schliessen wir, da die Fluiditätskurve eine gerade Linie ist, dass die molekularen Aggregationen der Lösungsmittel in ihrer Grösse sich beim Mischen der Lösungsmittel nicht ändern. Dies ist zu erwarten, wenn die Fluiditäten additiv sind, was, wie von Bingham[2]) gezeigt wurde, zutrifft. Aus dem obigen entnehmen wir, dass das Minimum der Leitfähigkeit meist von einem Minimum der Fluidität begleitet wird, und dass beide Minima bei tiefern Temperaturen ausgeprägter sind. Weiter, dass das Steigen der Temperatur das Minimum nach dem Gemisch mit dem grössern Prozentgehalt an, je nachdem, Alkohol oder Aceton, zu verschieben sucht. So kommen wir zu der Überzeugung, dass eine Verminderung der Fluidität des Lösungsmittels, die eine entsprechende Abnahme der Ionenbeweglichkeit bedingen würde, den wesentlichen Grund für die Entstehung des Leitfähigkeitsminimums bildet. Wenn nun das Leitfähigkeitsminimum in der 75%igen Mischung auftritt, während das Minimum der Fluidität beim 50%igen Gemisch liegt — was bei Äthylalkohol und Wasser der Fall ist —, so nehmen wir an, dass die Erklärung in der Tatsache zu finden ist, dass Äthylalkohol—Wassergemische eine viel grössere innere Reibung haben, als die Mischungen von Methylalkohol und Wasser. Wenn das Minimum sich mit zunehmender Verdünnung verschiebt, so mag dies mit einer Zunahme der Dissociation in Zusammenhang stehen.

Dagegen glauben wir nicht daran, dass die obige Erklärung für das Leitfähigkeitsminimum völlig zutrifft. Da die Leitfähigkeit von Zahl und Geschwindigkeit der Ionen abhängig ist, muss zweifellos ein Zunehmen der innern Reibung die Ionengeschwindigkeit und damit die Leitfähigkeit vermindern, doch muss unserer Meinung nach die Ände-

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 35 (1896).

[2]) Amer. Chem. Journ. **35**, 195 (1906).

rung der Grösse der Ionenhülle oder der das Ion umgebenden Atmosphäre in Rechnung gezogen werden. Die Bewegung des Ions hängt nicht nur von seiner Zusammensetzung ab, sondern auch von der Anziehung, die es auf das umgebende Lösungsmittel ausübt, und durch die sich um das Ion eine Hülle von Lösungsmittel bildet. Lithiumion ist ein besonders langsam sich bewegendes Ion oder, in andern Worten, eins mit sehr grosser Ionenhülle. Nun wird diese Hülle mit Sinken der Temperatur grösser. Wir haben also Beweise dafür, dass die Änderung der Dimensionen der Ionenhüllen bei der Beschäftigung mit Fluiditätszahlen und folglich mit der aus den Fluiditätszahlen von Lithiumbromid sich ergebenden Leitfähigkeit in Rechnung zu ziehen ist. Die Fluiditätszahlen sind wegen der grossen, das Lithiumion umgebenden Hülle im allgemeinen klein. Die Hülle wächst gleichsinnig mit dem Abfall der Temperatur und lässt so für die niedrigern Temperaturen kleinere Fluiditätswerte entstehen.

Wir dürfen jedoch nicht die Tatsache aus dem Gesicht verlieren, dass — wenn die innere Reibung irgendwie abhängig von der Anziehung der Moleküle untereinander ist — dann, sobald, wie bei Alkohol—Wassergemischen, beim Mischen der beiden Lösungsmittel eine Zusammenziehung statthat — diese Molekeln dadurch näher aneinandergebracht werden, und die zwischen den Molekülen bestehenden Anziehungen sich verstärken werden. Es wird hiernach klar, dass wir einen Wert für die Fluidität erhalten müssen, der von dem nach dem Gesetz der Mittelwerte berechneten abweicht.

Es wurde oben gesagt, dass die Fluiditäten manchmal additiv sind. Dies besagt, dass die beim Mischen zweier Lösungsmittel sich ergebende Fluidität äquivalent der Summe der Fluiditäten der beiden Lösungsmittel ist. Formuliert, würde dies folgendermassen aussehen:

$$(k + k')\Phi = k_1\Phi_1 + k_2\Phi_2, \qquad (1)$$

worin $\Phi$ die schliessliche Fluidität, $\Phi_1$ und $\Phi_2$ die Fluiditäten der beiden in den Mengen $k_1$ und $k_2$ vorhandenen Bestandteile bedeuten.

Jones und Bingham haben darauf hingewiesen, dass dieser Ausdruck der Auffassung ähnelt, die wir uns von der Elektrizität machen, wo die Leitfähigkeit verschiedener parallel geschalteter Leiter durch die Summe der einzelnen Leitvermögen dargestellt wird. Das Leitvermögen zweier parallelgeschalteter Leiter beträgt für die Längeneinheit:

$$(d_1 + d_2)C = c_1d_1 + c_2d_2,$$

worin $d_1$ und $d_2$ die Flächeninhalte der Querschnitte der Leiter, $c_1$ und $c_2$ ihre Leitvermögen, und $C$ das endgültige Leitvermögen darstellen.

Durch eine einfache mathematische Rechnung zeigten Jones und

Bingham, dass, wenn Fluiditäten additiv sind, die innern Reibungen nicht additiv sein können. Sie leiteten die Formel:

$$k_1'H = \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_2 - \eta_1} \tag{2}$$

ab, in der $\eta_1$ und $\eta_2$ die innern Reibungen der Bestandteile, $H$ diejenige des Gemisches und:

$$k_1' = k_1 + \frac{\eta}{\eta_2 - \eta_1}$$

ist (worin $k$ die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (1) hat).

Da nun: $$\frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_2 - \eta_1}$$

eine Konstante ist, muss die Gleichung (2) eine gleichseitige Hyperbel darstellen, deren Y-Achse um die Entfernung:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2 - \eta_1}$$

in dem ursprünglichen Koordinatensystem verschoben ist (auf das sich Gleichung (1) bezieht). So lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass die Hyperbel die normale Kurve für innere Reibungen ist, und nicht die gerade Linie. Diese Tatsache erklärt die Stauungen der Kurven der innern Reibung, oder, in andern Worten, die innern Reibungen sind nicht proportional den Mengen der Bestandteile. Das Obige gilt nur in dem Falle, dass wir ein Gemisch zweier Flüssigkeiten haben, die sich aus solchen Teilchen zusammensetzen, die in keiner Weise aufeinander einwirken, also z. B. für Aceton und Alkohol. Wenn wir beim Mischen der beiden Flüssigkeiten eine Zusammenziehung oder Ausdehnung beobachten können, würde die Hyperbel nicht die Viskositätskurve der Gemische darstellen, doch erhalten wir eine Kurve der bereits beschriebenen Form.

Bei der Untersuchung der Viskositätszahlen der Gemische von Aceton mit Methylalkohol und Äthylalkohol, sowie der Zahlen für Lithiumbromid in diesen Mischungen, entdecken wir, dass die innere Reibung eines Gemisches in den meisten Fällen etwas kleiner ist, als man nach dem Gesetz der Mittelwerte erwarten sollte. In diesen Fällen sind die Fluiditätskurven gerade Linien. In der neuern Arbeit von Bingham[1]) wurde gezeigt, dass dies für Gemische vieler organischer Lösungsmittel zutrifft.

Nun wollen wir das in Gemischen von Aceton mit Methylalkohol

[1]) Loc. cit.

und Äthylalkohol auftretende Leitfähigkeitsmaximum untersuchen. Kobaltchlorid ergab ein Leitfähigkeitsmaximum nur in Aceton—Äthylalkohol. In dem erstern Falle tritt das Maximum völlig in der 75%igen Mischung auf, in dem letztern nur in dem 25%igen Gemisch.

Dieselbe Erscheinung wurde von Jones und Bingham gelegentlich ihrer Arbeit mit Lithiumnitrat und Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Alkoholen beobachtet. Wie sie mitteilen, muss dies entweder von einer Zunahme der Dissociation oder einer Verkleinerung der Ionenhülle in dem 75%igen Gemisch herrühren.

Wir stellten vorhin bei der Diskussion der Fluiditätskurven fest, dass wir beim Mischen von Aceton mit Alkoholen keine komplexen Molekularaggregate erhielten. Es können dann die Gemische unmöglich weitergehend associiert sein, als die reinen Lösungsmittel, und wir können deshalb, wenn die Hypothese von Dutoit und Aston zutreffend ist, keine Zunahme der Dissociation haben.

Die Prüfung der Leitfähigkeitstabellen für Lithiumbromid lehrt, dass wir noch keineswegs den Grenzwert der Leitfähigkeit in reinem Aceton oder in den 75%igen Aceton—Alkoholgemischen erreicht haben. In reinem Alkohol allein wird er nahezu erreicht. Hiernach kann in diesen Gemischen die Dissociation nicht vollständig sein. Das Leitfähigkeitsmaximum müsste sich auch im Falle des Kobaltchlorids in Aceton—Methylalkoholgemischen zeigen, was den Beobachtungen widerspricht. Wir kommen deshalb zu der Anschauung, welche von Jones und Bingham versuchsweise angenommen wurde, dass das Maximum der Leitfähigkeit in erster Linie von einer Veränderung der Dimensionen der Ionenhüllen herrührt.

Es sei die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, das Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Wasser die Tendenz zeigt, ungeachtet der grossen Abnahme der Fluidität in dem 75%igen Gemisch ein Maximum auszubilden.

So sehen wir, dass die Neigung zur Ausbildung eines Maximums der Leitfähigkeit in Gemischen von Aceton mit andern Lösungsmitteln sehr ausgeprägt ist. Wir fassen nochmals alle die Fälle zusammen, in denen an Acetongemischen Maxima der Leitfähigkeit beobachtet wurden.

Jones und Bingham erhielten das Maximum mit Lithiumnitrat und Calciumnitrat in Gemischen von Aceton mit Methyl- und Äthylalkohol. Unter ähnlichen Bedingungen erhielten wir das Maximum bei Lithiumbromid in denselben Gemischen. Kobaltchlorid ergibt ein Maximum nur in Mischungen von Aceton mit Äthylalkohol. Jones und

Bingham haben gezeigt, dass Lithiumnitrat und Calciumnitrat in Gemischen von Aceton und Wasser die Neigung haben, ein Maximum auszubilden. Wir beobachteten das gleiche an Kobaltchlorid in einem Gemisch von Aceton und Wasser.

### B. Temperaturkoeffizienten.

Dass die Leitfähigkeit durch die Temperatur beeinflusst wird, wurde zum ersten Male schon im Jahre 1844 von Ohm[1]) beobachtet Im Jahre 1875 wurde dann von Kohlrausch[2]) festgestellt, dass die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Elektrolyten im allgemeinen mit der Temperatur zunimmt, und dass bei gewöhnlicher Temperatur diese Beziehung durch die folgende lineare Gleichung sich darstellen lässt:

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \alpha t),$$

in der $\lambda$ die molekulare Leitfähigkeit, $t$ die fragliche Temperatur, und $\alpha$ eine Konstante bedeuten.

Es zeigte dann im Jahre 1889 auf Grund theoretischer Erwägungen Arrhenius[3]), dass die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Temperatur nicht linear sein kann, wie Kohlrausch es angenommen hatte. Er stellte die Tatsache fest, dass die Leitfähigkeit zuerst gleichsinnig mit der Temperatur wächst, hierauf einen maximalen Wert erreicht und dann wieder abnimmt. Er bewahrheitete seine Behauptung an unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure; von denen die erstere ihre maximale Leitfähigkeit bei 55°, die andere bei 75° besitzt.

Seit Arrhenius diese Messungen veröffentlicht hatte, sind Maxima der Leitfähigkeit an Lösungen von Kupfersulfat und einer Anzahl organischer Säuren gefunden worden. Die maximale Leitfähigkeit der meisten wässerigen Lösungen liegt jedoch bei derart hohen Temperaturen, dass versuchsmässige Schwierigkeiten die Bestätigung der obigen Arrheniusschen Theorie an vielen Elektrolyten bislang verhindert haben.

Maxima der Leitfähigkeiten sind gefunden worden von Miss Maltby[4]), Hagenbach[5]) Noyes und Coolidge[6]) und andern, die alle bei erhöhten Temperaturen arbeiteten.

---

[1]) Pogg. Ann. **63**, 403 (1844).
[2]) Pogg. Ann. **154**, 224 (1875).
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 96 (1889).
[4]) Diese Zeitschr. **18**, 155 (1895).
[5]) Drud. Ann. **5**, 276 (1901).
[6]) Diese Zeitschr. **46**, 323 (1904) und Amer. Chem. Journ. **26**, 134 (1904).

Für nichtwässerige Lösungen ist mehr Beweismaterial für das Vorhandensein eines Maximums in den Leitfähigkeitstemperaturkurven vorhanden.

Franklin und Krauss[1]) fanden, dass bei hohen Temperaturen die Leitfähigkeit einer Lösung in flüssigem Ammoniak mit Steigen der Temperatur abnimmt. Miss Maltby[2]) zeigte, dass bei Zimmertemperatur die Leitfähigkeit einer ätherischen Lösung von Salzsäure mit dem Steigen der Temperatur abnimmt. Cattaneo[3]) erhielt negative Temperaturkoeffizienten in Äther und Alkohol.

Kraus[4]) fand weiter bei seinen Untersuchungen von Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol, dass die Leitfähigkeit beim Steigen der Temperatur durch ein Maximum geht.

Jones[5]) erklärt diese Maxima der Leitfähigkeitskurven folgendermassen: „Die Ionen bewegen sich beim Steigen der Temperatur schneller und schneller, wodurch die Leitfähigkeit zunimmt. Die Association des Lösungsmittels wird beim Steigen der Temperatur kleiner und kleiner, wodurch naturgemäss sein Dissociationsvermögen immer geringer wird. Hierdurch vermindert sich natürlich die Leitfähigkeit. Das Maximum der Leitfähigkeit stellt diejenige Temperatur dar, bei der diese beiden entgegengesetzten Einflüsse einander aufheben."

In einer neuern Abhandlung haben Jones und West[6]) den Einfluss der Temperatur auf die Dissociation untersucht und eine grosse Anzahl Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen bearbeitet. Sie arbeiteten mit 32 Stoffen, organischer und anorganischer Natur, die sehr verschiedene Dissociationsgrade besassen. Das Temperaturgebiet, über das ihre Untersuchung sich ausdehnte, erstreckte sich von 0 bis 32°. Sie fanden, dass die Dissociation mit steigender Temperatur abnimmt, während doch die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur wächst.

Jones[7]) hat sich neuerdings über den Einfluss der Hydrate auf die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen ausgesprochen. Jones und West zeigten in ihrer Arbeit, dass beim Steigen der Temperatur die Dissociation abnimmt. Folglich ist das Zu-

---

1) Amer. Chem. Journ. **24**, 83 (1900).
2) Diese Zeitschr. **18**, 133 (1895).
3) Rend. Lincei **5**, II, 1. 295 (1893); **5**, II, 112 (1893).
4) Phys. Rev. **18**, 40 (1904).
5) Amer. Chem. Journ. **31**, 548 (1904).
6) Amer. Chem. Journ. **34**, 357 (1905).
7) Amer. Chem. Journ. **35**, 445 (1906).

nehmen der Leitfähigkeit beim Steigen der Temperatur in erster Linie einer Zunahme der Geschwindigkeiten zuzuschreiben, mit der sich die Ionen bewegen. Die Geschwindigkeit der Ionen wird aber wesentlich bedingt durch die innere Reibung des Mediums und durch die Grösse des Ions. Bei höherer Temperatur ist sowohl die Kraft, welche das Ion treibt, grösser, als auch die Fluidität des Mediums, durch welches das Ion sich bewegt. Alle beide Faktoren vergrössern die Ionengeschwindigkeit und folglich auch die Leitfähigkeit beim Steigen der Temperatur. Jones lenkt die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass die Masse des Ions mit steigender Temperatur abnimmt. Er meint hiermit nicht das geladene Atom oder die Atomgruppe, die man für gewöhnlich als Ion bezeichnet, sondern diesen geladenen Kern plus eine grössere oder kleinere Zahl ihm anhängende Moleküle Wasser, die er auf seinem Wege durch die übrige Flüssigkeit mit sich führt.

Bei höhern Temperaturen ist das vom Ion gebildete Hydrat weniger komplex, als bei tiefern Temperaturen. Je kleiner nun die Anzahl der mit dem Ion verbundenen Moleküle Wasser ist, umso kleiner ist die Masse des Ions, und umso kleiner ist sein Widerstand gegen die Bewegung durch die Flüssigkeit. Aus diesem Grunde wird das Ion bei höhern Temperaturen schneller wandern, und wird mit Steigen der Temperatur die Leitfähigkeit der Lösung zunehmen.

Weiter weist Jones auf die Tatsache hin, dass bei höherer Verdünnung der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für einen gegebenen Stoff grösser ist, als bei geringer Verdünnung. Das Hydrat ist bei höherer Verdünnung komplexer, als bei geringer Verdünnung. Wenn dem so ist, dann muss die Änderung der Zusammensetzung durch die Temperatur bei höherer Verdünnung grösser sein, und folglich der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit umso grösser werden, je verdünnter die Lösung ist.

Nach diesem kurzen historischen Überblick auf die wichtigsten bekannten Tatsachen über den Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit wollen wir nun die von uns gefundenen Temperaturkoeffizienten untersuchen. In einer frühern Arbeit[1]) haben wir auf das Vorhandensein von Solvaten in nichtwässerigen Lösungsmitteln, nicht nur für Lithiumbromid, sondern auch verschiedene andere Elektrolyte hingewiesen. Dass eine Verbindung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel zu Solvaten statthat, ist jetzt eine allgemein anerkannte Tatsache.

Mit einer Ausnahme sind in den reinen Lösungsmitteln die Tem-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **35**, 316 (1905).

peraturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei höherer Verdünnung grösser als bei niederer. Dies lässt sich dadurch erklären, dass, wenn das Solvat bei hoher Verdünnung komplexer ist, als bei niederer, die Änderung der Zusammensetzung des fraglichen Solvates mit der Temperatur bei hoher Verdünnung grösser ist. Folglich sind die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit umso grösser, je verdünnter die Lösung ist.

Wir fanden, in so gut wie jedem Fall, an unsern Lösungsmittelgemischen, dass bei wachsender Verdünnung die Temperaturkoeffizienten zunehmen. Es hat hier eine Vereinigung des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff zu einem Solvat statt, wobei wir die oben gegebene Erklärung annehmen. Die gleiche Tatsache wurde von Jones und seinen Mitarbeitern in vielen andern Fällen bestätigt gefunden. Wenn wir die von Jones und Lindsay gefundenen Zahlen prüfen, so sehen wir, dass die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für Kaliumjodid, Ammoniumbromid, Strontiumjodid und Lithiumnitrat bei der Verdünnung in Lösungen von Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und binären Gemischen dieser Lösungsmittel zunehmen. In einigen wenigen Fällen jedoch ist diese Zunahme nur klein. Ähnliche Ergebnisse finden sich in der Arbeit von Jones und Carroll, welche mit einer Anzahl von Elektrolyten in Gemischen der gleichen Lösungsmittel arbeiteten. Jones und Bingham beobachteten die Tatsache, dass in Aceton und einigen Acetongemischen die Temperaturkoeffizienten mit der Verdünnung abnahmen. In den meisten Fällen bestand jedoch eine geringe Zunahme beim Zunehmen der Verdünnung.

Es trifft also die Tatsache, dass bei höhern Verdünnungen die Temperaturkoeffizienten grösser sind, als bei niedrigern Verdünnungen nicht nur allgemein für wässerige Lösungen, wie Jones angab, sondern auch für organische Lösungsmittel und für Gemische dieser Lösungsmittel in den meisten bislang untersuchten Fällen zu.

Wir haben in dem historischen Rückblick gesehen, dass einige wenige Fälle bestehen, wo die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Im allgemeinen wurde dies nur bei hohen Temperaturen und nach Überschreitung eines Maximums für zutreffend gefunden. Bousfield und Lowry[1]) haben gezeigt, dass wir diese obere Grenze der Leitfähigkeit wegen der mit steigender Temperatur statthabenden Abnahme der Dissociation zu erwarten haben. Sie kombinieren die Formel von Slotte[2]) für die Änderung der innern Reibung mit der Temperatur:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = (1 + \beta t)^n,$$

[1]) Proc. Roy. Soc. **71**, 42 (1902). [2]) Beiblätter **16**, 182 (1892).

welche nur bei tiefen Temperaturen gilt, mit derjenigen von Abegg und Seitz für die Abnahme der Dielektrizitätskonstante:

$$\frac{D}{D'} = e^{-at}$$

und geben eine vollständige Formel, die den Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit darstellt:

$$\frac{k_t}{k_0} = \frac{C_v}{C_0}(1 + \beta t)^n e^{-at}.$$

Bei tiefen Temperaturen sind negative Temperaturkoeffizienten nur sehr selten gefunden worden. Wie bereits festgestellt wurde, haben wir negative Temperaturkoeffizienten für Kobaltchlorid in Aceton; in einem 75 $^0/_0$igen Aceton-Methylalkoholgemisch, weiter in 50- und 75 $^0/_0$igen Gemischen von Aceton und Äthylalkohol gefunden. In der 75 $^0/_0$igen Aceton-Methylalkoholmischung haben wir bei der Verdünnung $v = 200$ praktisch überhaupt keinen Temperaturkoeffizienten. In allen angegebenen Fällen wurden diese negativen Temperaturkoeffizienten bei gewöhnlicher Temperatur gefunden.

Man nimmt von Aceton und den Alkoholen an, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur stark associierte Verbindungen sind. Wir haben gezeigt, dass das mit steigender Temperatur sich vermindernde Dissociationsvermögen eines Lösungsmittels die wachsenden Ionengeschwindigkeiten übertreffen muss, damit eine Abnahme der Leitfähigkeit mit Steigen der Temperatur möglich wird. Aceton und die Alkohole sind bei 0° weitergehend associiert als bei 25°, so dass ihr Dissociationsvermögen bei der tiefern Temperatur grösser ist. Die Ionen dagegen bewegen sich bei 25° schneller als bei 0°. Da wir nun negative Temperaturkoeffizienten fanden, sind wir überzeugt, dass die abnehmende Dissociation noch weiter geht, als nur die durch die wachsenden Ionengeschwindigkeiten bedingte Wirkung aufzuheben.

Nichtsdestoweniger sind wir der Meinung, dass hierbei noch ein anderer Faktor ins Spiel kommt. Wir sind geneigt, in diesem Falle das gebildete Solvat für bei höhern Temperaturen beständig zu erachten, weswegen wir erwarten müssten, dass die Reaktion zu seiner Entstehung endotherm verläuft. Bei derjenigen Verdünnung, wo der Temperaturkoeffizient praktisch Null ist, werden diese einander entgegengesetzten, die Leitfähigkeit verändernden Einflüsse einander gleich. Der Punkt, wo wir praktisch keinen Temperaturkoeffizienten haben, entspricht dem von andern Forschern bei hohen Temperaturen gefundenen Maximum der Leitfähigkeit.

**Zusammenfassung.**

1. Wir haben die Fluiditäten von Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und binären Gemischen dieser beiden Lösungsmittel bestimmt; ebenso die Fluiditäten von Lösungen von Lithiumbromid in diesen Gemischen.

2. Ferner haben wir die Leitfähigkeit verschiedener Konzentrationen von Lithiumbromid und Kobaltchlorid in den obigen Lösungsmitteln und binären Gemischen derselben bestimmt.

3. Die Leitfähigkeiten zeigen im Falle der Gemische der Alkohole mit Wasser ein Minimum. Die gleiche Erscheinung zeigte sich bei Gemischen von Aceton mit Wasser. Dies Leitfähigkeitsminimum zeigte sich ausgesprochener bei der tiefern Temperatur und stand, wie gezeigt wurde, in engem Zusammenhang mit dem Fluiditätsminimum der obigen Gemische.

4. Die Leitfähigkeiten des Lithiumbromids in Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol entsprechen dem, was man nach dem Gesetze der Mittelwerte zu erwarten hat. Die Leitfähigkeitskurven stellen nahezu gerade Linien dar. Bei Kobaltchlorid zeigten diese Kurven eine schwache Senkung.

5. Bei Lithiumbromid in Gemischen von Aceton mit den Alkoholen entsprechen die Fluiditäten den auf das Gesetz der Mittelwerte gegründeten Erwartungen — die Fluiditätskurven sind gerade Linien. Das gleiche gilt für die reinen Lösungsmittel. Dies alles deutet darauf hin, dass Aceton und die Alkohole beim Mischen keine komplexern Aggregate bilden, als sie schon ungemischt aufwiesen. Hierin zeigt sich wiederum der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Fluidität.

6. Lithiumbromid gibt jedoch in Gemischen von Aceton in Methyl- oder Äthylalkohol ein ausgeprägtes Maximum. Die gleiche Erscheinung war am Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol zu beobachten. Wir sind der Überzeugung, dass dieses Maximum in erster Linie von einer Verkleinerung der Grösse der um die Ionen befindlichen Hüllen herrührt.

7. Wir sind der Meinung, dass die Grössenänderungen der Ionenhülle als einer der Faktoren in Betracht zu ziehen sind, die das Leitfähigkeitsminimum sowohl wie das -maximum bedingen.

8. Wir haben die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität bestimmt und gefunden, dass sie sich in derselben Grössenordnung bewegen. Lithiumbromid zeigte in den untersuchten Mischungen eine von dem Wachstum der Fluidität herrührende grosse Zu-

nahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Die Temperaturkoeffizienten für Lithiumbromid in den obigen Mischungen sind deshalb alle positiv.

9. Dagegen gibt Kobaltchlorid in einigen Acetongemischen negative Temperaturkoeffizienten. Unserer Meinung nach rührt dies davon her, dass die Wirkung der sich vermindernden Dissociation mehr tut, als die Wirkung der zunehmenden Geschwindigkeit nur aufzuheben, weiter aber auch daher, dass das gebildete Solvat in diesen Fällen bei höhern Temperaturen stabiler ist. Wir müssen deshalb erwarten, dass die Reaktion, welche das Solvat entstehen lässt, endotherm ist.

10. Wir haben gefunden, dass bei einem Stoffe in einem gegebenen Gemisch der Lösungsmittel eine gewisse Verdünnung bestand, bei welcher der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit praktisch Null ist. Dies entspricht dem von andern Forschern bei erhöhten Temperaturen gefundenen Maximum.

11. Wir haben endlich gezeigt, dass die Temperaturkoeffizienten im allgemeinen mit der Verdünnung zunehmen, und zwar nicht nur in wässerigen Lösungen, sondern auch in nichtwässerigen, soweit solche untersucht wurden.

Chemical Laboratory
Johns Hopkins University
Baltimore, Mai 1906.

# Kinetik der Folgereaktionen erster Ordnung.

Von

**Adam Rakowski.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

Folgereaktionen sind eine wichtige und grosse Gruppe der chemischen Reaktionen. Die Versuche zeigen, dass wir in jenen Fällen, wo wir Reaktionen dritter oder höherer Ordnung erwarten müssen, häufig Reaktionen niedrigerer Ordnung oder sogenannte verwickelte Reaktionen, d. h. solche, die durch bestimmte Gleichungen der Kinetik nicht ausgedrückt werden können, erhalten; man setzt voraus, dass in diesem Falle die Reaktionen in zwei, drei usw. Stufen verlaufen. Eine qualitative Untersuchung bestätigt meistens die fundamentale Voraussetzung, aber die schliessliche Lösung der Frage hängt von der Kinetik der Reaktionen ab. Indessen ist die Theorie der Folgereaktionen nach ihrer Begründung durch Ostwald fast nicht bearbeitet worden: wir haben in der Literatur nur einige Versuche, die gegebene Aufgabe für die einfachsten und einzelne besondere Fälle zu lösen.

Der erste Schritt in dieser Arbeit — das Aufstellen der kinetischen Differentialgleichungen — ist sogar in den verwickeltesten Fällen nicht schwierig, da Wegscheider die allgemeinste Gestalt der Gleichung schon gegeben hat. Aber beim zweiten Schritte der Integration der Differentialgleichungen stossen wir auf ungeheuere, manchmal praktisch unüberwindliche Schwierigkeiten. Ostwald, Wegscheider und andere Forscher haben diese Schwierigkeiten vermieden, indem sie die Konzentration einer Molekelart nicht als eine Funktion der Zeit, sondern als eine Funktion der Konzentration anderer Molekelarten ausgedrückt haben. Auf diesem Wege wird die Zahl der leicht integrierbaren Gleichungen vergrössert, aber dieses Mittel ist kein allgemein anwendbares, und die experimentelle Untersuchung jener Ausdrücke ist nur in den wenigsten Fällen möglich.

Die Abwesenheit einer systematischen Ausarbeitung der gegebenen Frage und die Notwendigkeit, einige experimentelle Aufgaben zu lösen, veranlassten mich, die Folgereaktionen erster Ordnung ausführlich zu untersuchen.

## § 1. Allgemeines.

Als typische Folgereaktionen mit einer Zwischenstufe sind die Umwandlungen der Ester der Oxysäuren in Laktone anzusehen. Mehrere solcher Reaktionen verlaufen so, dass die zweite Reaktion umkehrbar ist. Um den allgemeinsten Fall von Reaktionen erster Ordnung zu untersuchen, müssen wir von folgendem Schema ausgehen:

$$M_1 + N_1 \rightleftarrows M_2 + N_2 \rightleftarrows M_3 + N_3 \rightleftarrows \ldots \rightleftarrows M_{n+1} + N_{n+1}.$$

Wenn $N_1, N_2, \ldots N_n, N_{n+1}$ teils gleich Null, teils in grossem Überschuss vorhanden sind, so ist ihr Einfluss konstant, und es ändert sich nur die absolute Grösse der Geschwindigkeitskoeffizienten. Also können wir das allgemeine Schema folgendermassen schreiben:

$$M_1 \rightleftarrows M_2 \rightleftarrows M_3 \rightleftarrows \ldots \rightleftarrows M_n \rightleftarrows M_{n+1},$$

wo wir $n$ umkehrbare Reaktionen, die praktisch erster Ordnung sind, und $n+1$-Stoffe haben.

Bezeichnet man die Konzentrationen der Stoffe mit $C_{M_1}, C_{M_2} \ldots$, die Anfangskonzentrationen mit $a_1, a_2 \ldots$, so hat man im Zeitmoment $t$:

$$\left.\begin{aligned} C_{M_1} &= a_1 - x_1 \\ C_{M_2} &= a_2 + x_1 - x_2 \\ &\ldots\ldots\ldots \\ C_{M_i} &= a_i + x_{i-1} - x_i \\ &\ldots\ldots\ldots \\ C_{M_{n+1}} &= a_{n+1} + x_n. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Auf Grund des Fundamentalgesetzes der chemischen Kinetik erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dC_{M_1}}{dt} &= k_1 C_{M_1} - k_2 C_{M_2} \\ \frac{dC_{M_2}}{dt} &= k_1 C_{M_1} - k_2 C_{M_2} - k_3 C_{M_2} + k_4 C_{M_3} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \frac{dC_{M_i}}{dt} &= k_{2i-3} C_{M_{i-1}} - k_{2i-2} C_{M_i} - k_{2i-1} C_{M_i} + k_{2i} C_{M_{i+1}} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \frac{dC_{M_{n+1}}}{dt} &= k_{2n-1} C_{M_n} - k_{2n} C_{M_{n+1}} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Aus (1) ergibt sich:

$$\frac{dC_{M_1}}{dt} = -\frac{dx_1}{dt}; \quad \frac{dC_{M_2}}{dt} = \frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt}; \quad \ldots \quad \frac{dC_{M_{n+1}}}{dt} = \frac{dx_n}{dt}. \quad (3)$$

Durch Einführung der Ausdrücke (1) und (3) in (2) erhält man:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dx_1}{dt} &= k_1(a_1 - x_1) - k_2(a_2 + x_1 - x_2) \\
\frac{dx_2}{dt} &= k_3(a_2 + x_1 - x_2) - k_4(a_3 + x_2 - x_3) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\frac{dx_i}{dt} &= k_{2i-1}(a_i + x_{i-1} - x_i) - k_{2i}(a_{i+1} + x_i - x_{i+1}) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\frac{dx_n}{dt} &= k_{2n-1}(a_n + x_{n-1} - x_n) - k_{2n}(a_{n+1} + x_n)
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Differentiieren wir (4) nach $t$, und bringen wir alles auf die linke Seite:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d^2x_1}{dt^2} + (k_1 + k_2)\frac{dx_1}{dt} - k_2\frac{dx_2}{dt} = 0 \\
&\frac{d^2x_2}{dt^2} - k_3\frac{dx_1}{dt} + (k_3 + k_4)\frac{dx_2}{dt} - k_4\frac{dx_3}{dt} = 0 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\frac{d^2x_i}{dt^2} - k_{2i-1}\frac{dx_{i-1}}{dt} + (k_{2i-1} + k_{2i})\frac{dx_i}{dt} - k_{2i}\frac{dx_{i+1}}{dt} = 0 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\frac{d^2x_n}{dt^2} - k_{2n-1}\frac{dx_{n-1}}{dt} + (k_{2n-1} + k_{2n})\frac{dx_n}{dt} = 0
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Setzt man $\frac{dx_1}{dt}, \frac{dx_2}{dt} \ldots = z_1, z_2 \ldots$, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{dz_1}{dt} + (k_1 + k_2)z_1 - k_2 z_2 = 0 \\
&\frac{dz_2}{dt} - k_3 z_1 + (k_3 + k_4)z_2 - k_4 z_3 = 0 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\frac{dz_i}{dt} - k_{2i-1}z_{i-1} + (k_{2i-1} + k_{2i})z_i - k_{2i}z_{i+1} = 0 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\frac{dz_n}{dt} - k_{2n-1}z_{n-1} + (k_{2n-1} + k_{2n})z_n = 0
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Bezeichnet man:

$$z_1 = \lambda_1 e^{-\varrho t}; \; z_2 = \lambda_2 e^{-\varrho t}; \ldots \; z_{n-1} = \lambda_{n-1} e^{-\varrho t}; \; z_n = e^{-\varrho t}; \quad (7)$$

woraus:

$$\frac{dz_1}{dt} = -\lambda_1 \varrho e^{-\varrho t}; \quad \frac{dz_2}{dt} = -\lambda_2 \varrho e^{-\varrho t};$$

$$\ldots\ldots \frac{dz_{n-1}}{dt} = -\lambda_{n-1} \varrho e^{-\varrho t}; \quad \frac{dz_n}{dt} = -\varrho e^{-\varrho t} \tag{8}$$

folgt, und führt man (7) und (8) in die Gleichungen (4) ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned}
(k_1 + k_2 - \varrho)\lambda_1 - k_2\lambda_2 &= 0\\
-k_3\lambda_1 + (k_3 + k_4 - \varrho)\lambda_2 - k_4\lambda_3 &= 0\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots&\\
-k_{2i-1}\lambda_{i-1} + (k_{2i-1} + k_{2i} - \varrho)\lambda_i - k_{2i}\lambda_{i+1} &= 0\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots&\\
-k_{2n-1}\lambda_{n-1} + (k_{2n-1} + k_{2n} - \varrho) &= 0
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Eliminieren wir aus diesen $n$-Gleichungen $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_{n-1}$, so finden wir:

$$f(\varrho) = 0,$$

wo $f(\varrho)$ ein Polynom $n$ten Grades ist; jeder Wurzel entspricht ein selbständiges System $\lambda$:

$$\varrho_1 \text{ ——— } \lambda_1^{(1)}, \lambda_2^{(1)}, \ldots\ldots \lambda_{n-1}^{(1)}$$

$$\varrho_2 \text{ ——— } \lambda_1^{(2)}, \lambda_2^{(2)}, \ldots\ldots \lambda_{n-1}^{(2)}$$

Das Ergebnis der Integration ist also folgendes:

$$\left.\begin{aligned}
z_1 &= C_1\lambda_1^{(1)}e^{-\varrho_1 t} + C_2\lambda_1^{(2)}e^{-\varrho_2 t} + \ldots\ldots + C_n\lambda_1^{(n)}e^{-\varrho_n t}\\
z_2 &= C_1\lambda_2^{(1)}e^{-\varrho_1 t} + C_2\lambda_2^{(2)}e^{-\varrho_2 t} + \ldots\ldots + C_n\lambda_2^{(n)}e^{-\varrho_n t}\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
z_{n-1} &= C_1\lambda_{n-1}^{(1)}e^{-\varrho_1 t} + C_2\lambda_{n-1}^{(2)}e^{-\varrho_2 t} + \ldots\ldots + C_n\lambda_{n-1}^{(n)}e^{-\varrho_n t}\\
z_n &= C_1 e^{-\varrho_1 t} + C_2 e^{-\varrho_2 t} + \ldots\ldots C_n e^{-\varrho_n t}
\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Woraus:

$$\left.\begin{aligned}
x_1 &= -\frac{C_1}{\varrho_1}\lambda_1^{(1)}e^{-\varrho_1 t} - \frac{C_2}{\varrho_2}\lambda_1^{(2)}e^{-\varrho_2 t} - \ldots\ldots - \frac{C_n}{\varrho_n}\lambda_1^{(n)}e^{-\varrho_n t} + C_{n+1}\\
x_2 &= -\frac{C_1}{\varrho_1}\lambda_2^{(1)}e^{-\varrho_1 t} - \frac{C_2}{\varrho_2}\lambda_2^{(2)}e^{-\varrho_2 t} - \ldots\ldots - \frac{C_n}{\varrho_n}\lambda_2^{(n)}e^{-\varrho_n t} + C_{n+2}\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
x_{n-1} &= -\frac{C_1}{\varrho_1}\lambda_{n-1}^{(1)}e^{-\varrho_1 t} - \frac{C_2}{\varrho_2}\lambda_{n-1}^{(2)}e^{-\varrho_2 t} - \ldots\ldots - \frac{C_n}{\varrho_n}\lambda_{n-1}^{(n)}e^{-\varrho_n t} + C_{2n-1}\\
x_n &= -\frac{C_1}{\varrho_1}e^{-\varrho_1 t} - \frac{C_2}{\varrho_2}e^{-\varrho_2 t} - \ldots\ldots - \frac{C_n}{\varrho_n}e^{-\varrho_n t} + C_{2n}
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

folgt. Hieraus ergibt sich:

$$
\left.\begin{aligned}
C_{M_1} &= a_1 + \frac{C_1}{\varrho_1}\lambda_1^{(1)}e^{-\varrho_1 t} + \frac{C_2}{\varrho_2}\lambda_1^{(2)}e^{-\varrho_2 t} + \ldots \\
&\qquad \ldots + \frac{C_n}{\varrho_n}\lambda_1^{(n)}e^{-\varrho_n t} - C_{n+1} \\
C_{M_2} &= a_2 + \frac{C_1}{\varrho_1}(\lambda_2^{(1)} - \lambda_1^{(1)})e^{-\varrho_1 t} + \frac{C_2}{\varrho_2}(\lambda_2^{(2)} - \lambda_1^{(2)})e^{-\varrho_2 t} + \ldots \\
&\qquad \ldots + \frac{C_n}{\varrho_n}(\lambda_2^{(n)} - \lambda_1^{(n)})e^{-\varrho_n t} + C_{n+1} - C_{n+2} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
C_{M_i} &= a_i + \frac{C_1}{\varrho_1}(\lambda_i^{(1)} - \lambda_{i-1}^{(1)})e^{-\varrho_1 t} + \frac{C_2}{\varrho_2}(\lambda_i^{(2)} - \lambda_{i-1}^{(2)})e^{-\varrho_2 t} + \ldots \\
&\qquad \ldots + \frac{C_n}{\varrho_n}(\lambda_i^{(n)} - \lambda_{i-1}^{(n)})e^{-\varrho_n t} + C_{n+i-1} - C_{n+i} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
C_{M_{n+1}} &= a_{n+1} - \frac{C_1}{\varrho_1}e^{-\varrho_1 t} - \frac{C_2}{\varrho_2}e^{-\varrho_2 t} - \ldots - \frac{C_n}{\varrho_n}e^{-\varrho_n t} + C_{2n}
\end{aligned}\right\} \quad (12)
$$

Die Integrationskonstanten ergeben sich aus den Werten $C_{M_1}, C_{M_2}, \ldots$, welche die Konzentrationen nach Ablauf der Reaktion annehmen.

Für $t = \infty$ ist:

$$C_{M_1} = a_1 + \alpha_1;\ C_{M_2} = a_2 + \alpha_2;\ \ldots\ C_{M_{n+1}} = a_{n+1} + \alpha_{n+1}, \quad (13)$$

wo $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ die schliesslichen positiven oder negativen Zunahmen der Konzentrationen sind, welche aus dem Versuche bestimmt werden.

Setzen wir $t = \infty$ und (13) in die Gleichungen (12) ein, so entsteht:

$$C_{n+1} = -\alpha_1;\ C_{n+1} - C_{n+2} = \alpha_2;\ \ldots\ C_{n+i-1} - C_{n+i} = \alpha_i;\ \ldots\ \ldots C_{2n} = \alpha_{n+1}. \quad (14)$$

Für $t = 0$ sind $C_{M_1} = a_1$; $C_{M_2} = a_2 \ldots$ und dieselben Gleichungen werden folgendes System geben:

$$
\left.\begin{aligned}
&\frac{C_1}{\varrho_1}\lambda_1^{(1)} + \frac{C_2}{\varrho_2}\lambda_1^{(2)} + \ldots + \frac{C_n}{\varrho_n}\lambda_1^{(n)} = -\alpha_1 \\
&\frac{C_1}{\varrho_1}(\lambda_2^{(1)} - \lambda_1^{(1)}) + \frac{C_2}{\varrho_2}(\lambda_2^{(2)} - \lambda_1^{(2)}) + \ldots + \frac{C_n}{\varrho_n}(\lambda_2^{(n)} - \lambda_1^{(n)}) = -\alpha_2 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\frac{C_1}{\varrho_1} + \frac{C_2}{\varrho_2} + \frac{C_3}{\varrho_3} + \ldots + \frac{C_n}{\varrho_n} = \alpha_{n+1}
\end{aligned}\right\} \quad (15)
$$

Wir erhalten $n+1$-Gleichungen mit $n$-Unbekannten. Es ist nicht schwierig, die Werte $C_1, C_2 \ldots$ aus diesen Gleichungen zu bestimmen.

### § 2. Folgereaktionen mit einer Zwischenstufe.

Das allgemeine Schema solcher Reaktionen ist:

$$M_1 \rightleftarrows M_2 \rightleftarrows M_3 .$$

Die Differentialgleichungen sind:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a_1 - x_1) - k_2(a_2 + x_1 - x_2)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_3(a_3 + x_1 - x_2) - k_4(a_3 + x_2).$$

Das System (9) gibt:

$$(k_1 + k_2 - \varrho)\lambda - k_2 = 0$$

$$-k_3\lambda + (k_3 + k_4 - \varrho) = 0,$$

oder:

$$(k_1 + k_2 - \varrho)(k_3 + k_4 - \varrho) - k_2 k_3 = 0; \tag{16}$$

bezeichnet man die Wurzeln der Gleichung (16) durch $\varrho_1$ und $\varrho_2$, so entsteht:

$$\left.\begin{aligned} \lambda^{(1)} &= \frac{k_3 + k_4 - \varrho_1}{k_3} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - \varrho_1} \\ \lambda^{(2)} &= \frac{k_3 + k_4 - \varrho_2}{k_3} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - \varrho_2} \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Aus System (12) folgt:

$$\left.\begin{aligned} C_{M_1} &= a_1 + \alpha_1 + \frac{C_1}{\varrho_1}\lambda^{(1)} e^{-\varrho_1 t} + \frac{C_2}{\varrho_2}\lambda^{(2)} e^{-\varrho_2 t}, \\ C_{M_2} &= a_2 + \alpha_2 + \frac{C_1}{\varrho_1}(1 - \lambda^{(1)}) e^{-\varrho_1 t} + \frac{C_2}{\varrho_2}(1 - \lambda^{(2)}) e^{-\varrho_2 t}, \\ C_{M_3} &= a_3 + \alpha_3 + \frac{C_1}{\varrho_1} e^{-\varrho_1 t} - \frac{C_2}{\varrho_2} e^{-\varrho_2 t}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

wo [nach (15)]:

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= \frac{\varrho_1(\alpha_1 + \alpha_3\lambda^{(2)})}{\lambda^{(2)} - \lambda^{(1)}} = \frac{\varrho_1[\alpha_2 + \alpha_3(1 - \lambda^{(2)})]}{\lambda^{(1)} - \lambda^{(2)}} = \frac{\varrho_1[-\alpha_1 + (\alpha_1 + \alpha_2)\lambda^{(2)}]}{\lambda^{(1)} - \lambda^{(2)}} \\ C_2 &= \frac{\varrho_2(\alpha_1 + \alpha_3\lambda^{(1)})}{\lambda^{(1)} - \lambda^{(2)}} = \frac{\varrho_2[\alpha_2 + \alpha_3(1 - \lambda^{(1)})]}{\lambda^{(2)} - \lambda^{(1)}} = \frac{\varrho_2[-\alpha_1 + (\alpha_1 + \alpha_2)\lambda^{(1)}]}{\lambda^{(2)} - \lambda^{(1)}} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

sind. Von diesem allgemeinen Falle kann man leicht zu den einfachern übergehen:

I. Schema: $M_1 \rightleftarrows M_2 \rightarrow M_3$[1].

Hier ist $k_4 = 0$. Die Differentialgleichungen sind:

---

[1]) **Als Beispiel solcher Reaktion siehe: Diese Zeitschr. 41, 601 (1902), Abhandlung von Ch. Ed. Fawsitt.**

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a_1 - x_1) - k_2(a_2 + x_1 - x_2),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_3(a_2 + x_1 - x_2).$$

Die Ausdrücke sind für $C_{M_1}$, $C_{M_2}$ und $C_{M_3}$ dieselben wie für den vorigen Fall, aber die Werte der Konstanten sind andere, namentlich gelten für $\varrho_1$ und $\varrho_2$ die Wurzeln der Gleichung:

$$(k_1 + k_2 - \varrho)(k_3 - \varrho) - k_2 k_3 = 0;$$

nach (17): $$\lambda^{(1)} = \frac{k_3 - \varrho_1}{k_3}, \quad \lambda^{(2)} = \frac{k_3 - \varrho_2}{k_3}.$$

Da für $t_\infty$ die schliesslichen Konzentrationen $C_{M_1}$ und $C_{M_2}$ gleich Null sind, so ist $\alpha_1 = -a_1$, $\alpha_2 = -a_2$, $\alpha_3 = a_1 + a_2$. Es ist leicht, die Werte $C_1$ und $C_2$ zu entwickeln.

II. Schema: $M_1 \rightarrow M_2 \rightleftarrows M_3$.

Hier ist $k_2 = 0$. Wir verändern die Indices: $k_3 \rightarrow k_2$ und $k_4 \rightarrow k_3$. Die Differentialgleichungen sind:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a_1 - x_1),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a_2 + x_1 - x_2) - k_3(a_3 + x_2).$$

Die Gleichung (16) gibt:

$$(k_1 - \varrho)(k_2 + k_3 - \varrho) = 0,$$

woraus: $$\varrho_1 = k_1 \quad \text{und:} \quad \varrho_2 = k_2 + k_3,$$

$$\lambda^{(1)} = \frac{k_2 + k_3 - k_1}{k_2},$$

$$\lambda^{(2)} = 0$$

folgt. In einer solchen Reaktion verschwindet der Stoff $M_1$ gänzlich, also für $t = \infty$ ist $C_{M_1} = a_1 + \alpha_1 = 0$, woraus sich $\alpha_1 = -a_1$ ergibt; ausserdem $\alpha_2 + \alpha_3 = a_1$. Ferner führt die zweite Differentialgleichung für $t = \infty$ zu:

$$k_2(a_2 + \alpha_2) = k_3(a_3 + \alpha_3), \tag{20}$$

und aus (19) entsteht:

$$C_1 = \frac{a_1 k_1 k_2}{k_2 + k_3 - k_1},$$

$$C_2 = -\frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1}\left[a_2 k_2 - a_3(k_3 - k_1)\right].$$

Es ist dann:

$$\left.\begin{aligned} C_{M_1} &= a_1 e^{-k_1 t}, \\ C_{M_2} &= a_2 + \alpha_2 + \frac{1}{k_2+k_3-k_1}\{a_1(k_1-k_3)e^{-k_1 t} - [a_2 k_2 - \alpha_3(k_3-k_1)]e^{-(k_2+k_3)t}\}, \\ C_{M_3} &= a_3 + \alpha_3 - \frac{1}{k_2+k_3-k_1}\{a_1 k_2 e^{-k_1 t} - [a_2 k_2 - \alpha_3(k_3-k_1)]e^{-(k_2+k_3)t}\}. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Wenn wir nur von einem Stoffe $M_1$ ausgehen, so erhalten wir, da $a_2 = a_3 = 0$ und aus (20) $k_2 \alpha_2 = k_3 \alpha_3$ ist:

$$\left.\begin{aligned} C_{M_2} &= \alpha_2 + \frac{1}{k_2+k_3-k_1}\{a_1(k_1-k_3)e^{-k_1 t} - k_1 \alpha_3 e^{-(k_2+k_3)t}\}, \\ C_{M_3} &= \alpha_3\left\{1 - \frac{1}{k_2+k_3-k_1}[(k_2+k_3)e^{-k_1 t} - k_1 e^{-(k_2+k_3)t}]\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

III. Schema: $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3$.

Hier ist $k_2 = k_4 = 0$; wir verändern den Index: $k_3 \rightarrow k_2$. Die Differentialgleichungen sind:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a_1 - x_1),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a_2 + x_1 - x_2).$$

Aus (16) ergibt sich $\varrho_1 = k_1$, $\varrho_2 = k_2$. Aus (17) folgt:

$$\lambda^{(1)} = \frac{k_2 - k_1}{k_2}, \quad \lambda^{(2)} = 0,$$

ausserdem sind: $\alpha_1 = -a_1$, $\alpha_2 = -a_2$, $\alpha_3 = a_1 + a_2$,

$$C_1 = \frac{a k_1 k_2}{k_2 - k_1},$$

$$C_2 = \frac{k_2[a_2(k_2-k_1) - a_1 k_1]}{k_2 - k_1}.$$

Also:

$$\left.\begin{aligned} C_{M_1} &= a_1 e^{-k_1 t}, \\ C_{M_2} &= \frac{1}{k_2-k_1}\{a_1 k_1 e^{-k_1 t} + [a_2(k_2-k_1) - a_1 k_1]e^{-k_2 t}\}, \\ C_{M_3} &= a_3 + a_2 + a_1 - \frac{1}{k_2-k_1}\{a_1 k_2 e^{-k_1 t} + [a_2(k_2-k_1) - a_1 k_1]e^{-k_2 t}\}, \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

und im Falle, dass $a_2 = a_3 = 0$ ist:

$$C_{M_2} = \frac{a k_1}{k_2 - k_1}[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}], \quad (24)$$

$$C_{M_3} = a_1\left\{1 - \frac{1}{k_2-k_1}[k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}]\right\}^{1)}. \quad (25)$$

[1] Diese Gleichung ist von Walker erhalten und zum Teil studiert worden. Diese Zeitschr. **28**, 177 (1899).

### § 3. Untersuchung der Reaktionen $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3$.

Als Beispiele solcher Reaktionen können die Umwandlungen der Hydrazone der Maltose, Laktose usw., die Umwandlungen der Ester und Amine einiger Oxysäuren in Laktone dienen. Die Untersuchung solcher Reaktionen ist verschieden, je nachdem wir den Stoff $M_1$, $M_2$ oder $M_3$, oder endlich, das allgemeine Zusammenwirken zweier oder dreier Stoffe bestimmen. Da man auch für die einfachsten Fälle verwickelte Gleichungen erhält, die bezüglich $k_1$ und $k_2$ auf direktem Wege unlösbar, aber mittels der Näherungsmethoden[1]) lösbar sind, so ist es verständlich, dass eine möglichst gute theoretische Untersuchung der Gleichungen für das Erreichen der praktischen Ziele nötig ist.

Im ersten Falle ist die Gleichung $C_{M_1}$ ohne Interesse. Wir untersuchen aber von den Gleichungen $C_{M_2}$ und $C_{M_3}$ diejenige, für welche $a_2 = a_3 = 0$ ist, da, erstens, bei $a_2 > 0$ und $a_3 > 0$ die Gleichungen verwickelt sind, zweitens, wir meistens beim Experimentieren nur von einem Stoffe ausgehen, und drittens, die allgemeinen Formen und Eigenschaften hier und in verwandten Fällen dieselben sind.

§ **3a.** Die Gleichung:

$$C_{M_2} = \frac{a k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Funktion $C_{M_2}$ ist unsymmetrisch in bezug auf $k_1$ und $k_2$. Man muss zwei Fälle: 1. $k_1 > k_2$ und 2. $k_1 < k_2$ unterscheiden. Weiter besitzt diese Funktion einen Maximumpunkt; um ihn zu finden, muss man den ersten Differentialquotienten von $C_{M_2}$ nach $t$ gleich Null setzen:

$$\frac{d C_{M_2}}{dt} = \frac{a k_1}{k_2 - k_1}[k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}] = 0,$$

wonach:

$$t = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} \tag{26}$$

ist. Funktion (26) ist symmetrisch in bezug auf $k_1$ und $k_2$, d. h. die Zeit, welche dem Maximum $C_{M_2}$ entspricht, ist es, wobei es gleichgültig ist, ob Stoff $M_2$ sich mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ bildet und mit $k_2$ zerfällt, oder dass es umgekehrt geschieht.

Sei in irgend einem Zeitmoment die Geschwindigkeit der Reaktion $M_1 \rightarrow M_2$ $N$-mal grösser als die Geschwindigkeit der Reaktion $M_2 \rightarrow M_3$, so ist:

$$\frac{d C_{M_2}}{dt} = N \frac{d C_{M_3}}{dt}$$

oder:

$$(k_2 - k_1) e^{-k_1 t} = N k_2 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

[1]) Diese Zeitschr. **55,** 505 (1906).

woraus:

$$t = \frac{\ln Nk_2 - \ln(Nk_2 + k_1 - k_2)}{k_2 - k_1} \tag{27}$$

folgt. Für $N = 1$ gibt (27):

$$t = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1},$$

d. h. das Maximum $C_{M_2}$ tritt in jenem Zeitmoment ein, in welchem sich die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten des Stoffes $M_2$ ausgleichen.

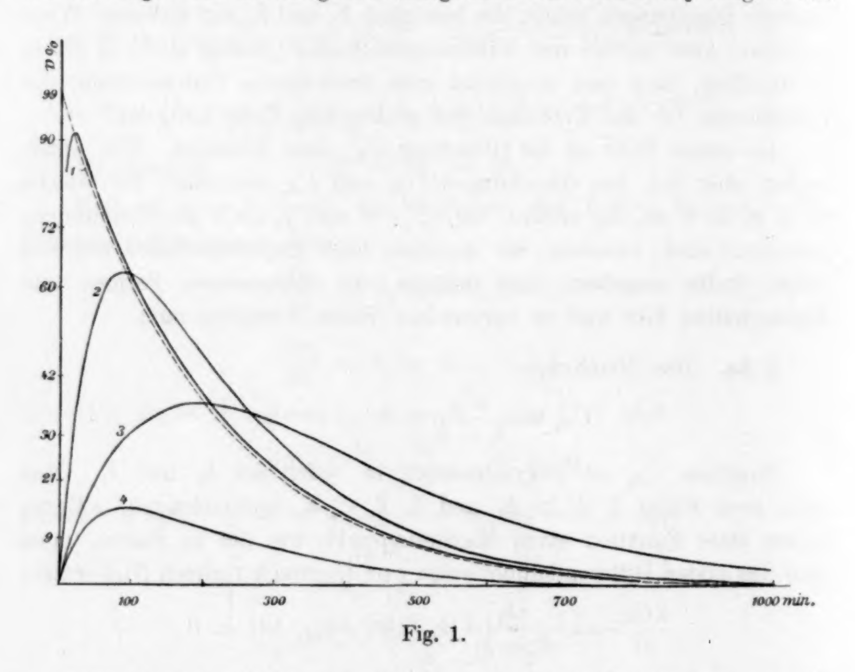



Fig. 1.

Fig. 1 gibt die Kurven wieder, welche die Änderungen von $C_{M_2}$ mit verschiedenen $\frac{k_1}{k_2}$, aber mit demselben kleinern Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen. Wir sehen, dass, wenn $\frac{k_1}{k_2}$ von $\infty$ bis 0 abnimmt, $C_{M_2}$ von $a$ bis an 0 abnimmt ($a$ ist die Anfangskonzentration des Stoffes $M_1$). Die Kurven kann man in zwei Gruppen einteilen: eine erste Gruppe, für welche $\frac{k_1}{k_2} > 1$ gilt, und eine zweite, für welche $\frac{k_1}{k_2} < 1$ ist; unter ihnen ist eine mittlere Kurve mit $\frac{k_1}{k_2} = 1$, d. h. $k_1 = k_2$. Für den letztern Wert von $\frac{k_1}{k_2}$ geht die Gleichung $C_{M_2}$ bei direkter Einführung in einen unbestimmten Ausdruck über. Je kleiner das Ver-

hältnis der Koeffizienten $\frac{k_1}{k_2}$ ist, desto schneller gehen die zugehörigen Kurven auseinander.

Am Anfang der Reaktion ist die Menge des Stoffes $M_2$ gering, demgemäss ist auch die Menge des sich umwandelnden $M_2$ sehr gering, so dass man in den ersten Momenten der Reaktion die Berechnung nach der monomolekularen Formel $C_{M_2} = a(1 - e^{-k_1 t})$ ausführen kann; diese Berechnung gibt den Wert von $k_1$, welcher dem wirklichen nahe steht, aber natürlich veränderlich ist; wir bestimmen auf diesem Wege die untere Grenze von $k_1$.

Die Figur zeigt, dass $C_{M_2}$ bei $\frac{k_1}{k_2}$ ca. 40 (und mehr) schnell ihr Maximum erreicht und dann nach dem Gesetze, welches demjenigen der monomolekularen Reaktionen ähnlich ist, fällt. Bei grossem $\frac{k_1}{k_2}$ verschwindet der Einfluss des ersten Gliedes $e^{-k_1 t}$ schnell, und $C_{M_2}$ ändert sich nach der Formel:

$$C_{M_2} = \frac{a k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t},$$

da aber $\frac{k_1}{k_1 - k_2}$ gegebenenfalls nur wenig von der Einheit abweicht, so ist ihr Einfluss besonders für grosse Werte von $t$ sehr gering, und die Formel geht in:

$$C_{M_2} = a e^{-k_2 t}$$

über.

Hieraus ist zu ersehen, dass, wenn wir in den ersten und letzten Zeitmomenten die Berechnungen nach der monomolekularen Formel ausführen, wir angenäherte Werte von $k_1$ und von dem kleinern Koeffizienten: $k_1$ oder $k_2$ erhalten. Ist $\frac{k_1}{k_2}$ gross, so ergeben sich genaue Werte von dem kleinern Koeffizienten.

Setzt man $\frac{k_2}{k_1} = r$, so wird $k_2 = k_1 r$. Führt man diese Ausdrücke in (26) ein, so erhält man:

$$t = \frac{\ln r}{(r-1) k_1}. \tag{28}$$

Setzt man (28) in die Gleichung $C_{M_2}$ ein, so entsteht:

$$C_{M_2\,(\text{max.})} = \frac{ar}{1-r} \left\{ e^{-r \frac{\ln r}{r-1}} - e^{-\frac{\ln r}{r-1}} \right\}. \tag{29}$$

Also, die Grösse des Maximums hängt nicht von den absoluten Werten von $k_1$ und $k_2$ ab, sondern nur von ihrem Verhältnisse.

§ **3b.** Die Gleichung:

$$C_{M_3} = a\left\{1 - \frac{1}{k_2 - k_1}(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})\right\}.$$

Funktion $C_{M_3}$ ist symmetrisch in bezug auf $k_1$ und $k_2$. Man erhält dieselbe Kurve für $\frac{k_1}{k_2} = r$ und $\frac{k_2}{k_1} = r$.

Fig. 2 zeigt die Kurven $C_{M_3}$ mit demselben $k_1$ und verschiedenem $\frac{k_1}{k_2}$. Hieraus ist zu ersehen, dass die Kurven, die einem von $\infty$ bis 0 sich ändernden $\frac{k_1}{k_2}$ $\left(\text{oder } \frac{k_2}{k_1}\right)$ entsprechen, in einer Ebene liegen, die einerseits von der Kurve $C_{M_3}$ mit $\frac{k_2}{k_1} = 1$[1]) und anderseits von der monomolekularen Kurve mit kleinerm Koeffizienten begrenzt ist.

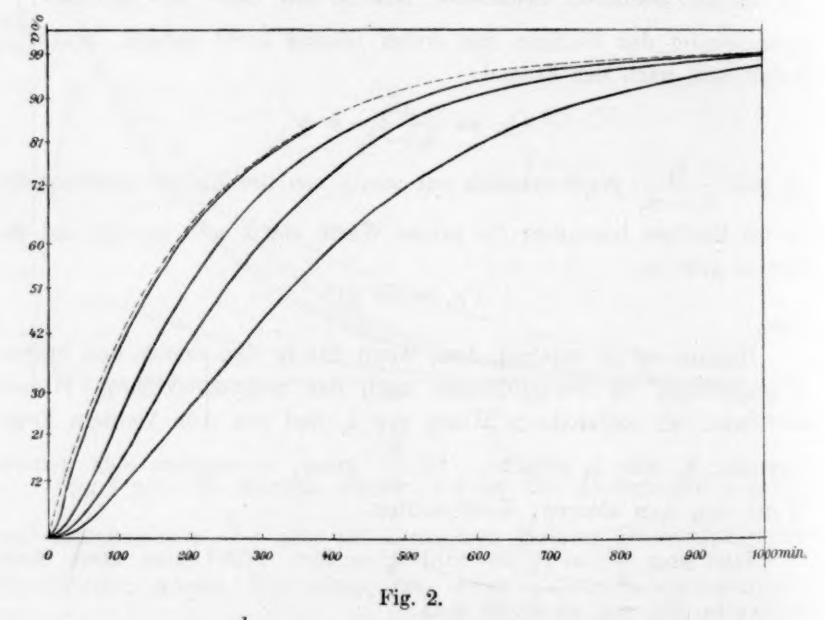



Fig. 2.

Die Kurven für $\frac{k_1}{k_2}$-Werte, die der Einheit nahe stehen, gehen schnell auseinander; aber sie treffen bei $\frac{k_1}{k_2}$ ca. 40 in der zweiten Hälfte mit der monomolekularen Kurve praktisch zusammen; je grösser $\frac{k_1}{k_2}$ ist,

[1]) Die Berechnung zeigt, dass die Kurven mit $\frac{k_1}{k_2} = 1$ und $\frac{k_1}{k_2} = 1{\cdot}02$ sich sehr wenig unterscheiden; darum sind in den Figuren die letztern Kurven gezeichnet worden.

desto vollständiger und früher erfolgt dies Zusammenfallen. In der Tat nimmt bei $k_2 > k_1$, wenn ihr Verhältnis ca. 40 und mehr ist, der Einfluss des zweiten Gliedes schnell ab, und gegen die Mitte der Reaktion haben wir:

$$C_{M_3} = a\left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}\right].$$

Der Wert von $\frac{k_2}{k_2 - k_1}$ ist nahe gleich der Einheit, und somit wird:

$$C_{M_3} = a\,(1 - e^{-k_1 t}).$$

Die Kurven $C_{M_3}$ besitzen auch Wendepunkte, d. h. der Stoff $M_3$ bildet sich mit einer Anfangsbeschleunigung. Je kleiner $\frac{k_1}{k_2}$ und die absoluten Werte von $k_1$ und $k_2$ sind, desto ausgeprägter wird diese Eigenschaft. Für kleine $\frac{k_1}{k_2}$ liegen die Kurven am Anfang der Reaktion auf der Abszissenachse, d. h. der Stoff kann eine gewisse Zeit analytisch nicht bestimmt werden; man erhält die „latente" Periode.

Um die dem Wendepunkte entsprechende Zeit zu bestimmen, muss man den zweiten Differentialquotient von $C_{M_3}$ nach $t$ gleich Null setzen; dann wird:

$$t = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}. \tag{30}$$

Bezeichnet man $\frac{k_1}{k_2} = r$, so wird $k_1 = k_2 r$. Setzt man dies in (30) ein, so entsteht:

$$t = \frac{\ln r}{k_2(r-1)}.$$

Durch Einführung dieser Ausdrücke in Gleichung $C_{M_3}$ erhält man:

$$C_{M_3}(\text{W. p.}) = a\left\{1 - \frac{1}{1-r}\left(e^{-r\frac{\ln r}{r-1}} - r e^{-\frac{\ln r}{r-1}}\right)\right\}. \tag{31}$$

Also, $C_{M_3}(\text{W. p.})$ hängt nur von dem Verhältnisse $r$ ab.

Wenn wir die zweite Hälfte der Reaktion nach einer monomolekularen Formel berechnen, so erhalten wir mehr oder weniger genau einen kleinern Koeffizienten; es ist verständlich, dass dieser Koeffizient einen „Gang" zeigt, namentlich wenn er zunimmt.

§ **3c.** Es können Fälle vorkommen, in denen wir das Zusammenwirken zweier oder dreier Stoffe bestimmen. Wir wollen den Fall betrachten, wenn alle drei Stoffe optisch aktiv sind.

Es sei das Drehungsvermögen des Stoffes $M_1$ für die Konzentration 1 g-Mol. im Liter $\alpha$, von $M_2 - \beta$ und von $M_3 - \gamma$. Die Gesamtrotation ist in jedem Zeitmoment $t$:

$$A_t = \alpha C_{M_1} + \beta C_{M_2} + \gamma C_{M_3},$$

oder:

$$A_t = a\gamma + \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}[k_2(a\alpha - a\gamma) - k_1(a\alpha - a\beta)] - \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}(a\beta - a\gamma),$$

ist aber $a\alpha = A_0$, d. h. gleich dem anfänglichen, $a\gamma = A_\infty$, d. h. gleich dem endlichen Drehungsvermögen, und ist $a\beta$ das Drehungsvermögen von $a$ g-Mol. $M_2$ im Liter, das wir mit $B$ bezeichnen, so wird:

$$A_t = A_\infty + \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}[k_2(A_0 - A_\infty) - k_1(A_0 - B)] - \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}(B - A_\infty). \quad (32)$$

### § 4. Untersuchung der Reaktionen $M_1 \rightarrow M_2 \rightleftarrows M_3$.

Als Beispiele solcher Reaktionen sind die Umwandlungen der Ester der Glykonsäure, Zuckersäure usw. in Laktose anzuführen. Dieser Fall ist verwickelter als der erstere, aber die Untersuchung zeigt, dass die Eigenschaften solcher Reaktionen denjenigen der erstern Reaktionen ähnlich sind.

§ **4a.** Die Gleichung ist:

$$C_{M_2} = a_2 + \frac{1}{k_2 + k_3 - k_1}\{a(k_1 - k_3)e^{-k_1 t} - k_1 a_3 e^{-(k_2 + k_3)t}\}.$$

Hier sind $a$, $a_2$ und $a_3$ die Beobachtungsdaten. Aus (20) erhalten wir das Verhältnis zwischen $a_2$ und $a_3$:

$$a_2 = \frac{k_3}{k_2} a_3,$$

woraus:
$$\frac{a}{a_3} = \frac{k_2 + k_3}{k_2} \quad \text{und:} \quad \frac{a}{a_2} = \frac{k_2 + k_3}{k_3} \quad (33)$$
sich ergibt.

Fig. 3 illustriert die Kurven $C_{M_2}$ für verschiedene $\frac{k_2 + k_3}{k_1}$ mit demselben kleinern Koeffizienten. Es ist von Interesse, dass einige Kurven ein Maximum zeigen, andere nicht. Wenn wir den ersten Differentialquotienten von $C_{M_2}$ nach $t$ gleich Null setzen, erhalten wir:

$$t = \frac{\ln(k_1 - k_3) - \ln k_2}{k_1 - k_3 - k_2}, \quad (34)$$

d. h. die Zeit, in der $C_{M_2}$ den Maximalwert erreicht, kann eine imaginäre Grösse sein, und zwar wenn $k_3 > k_1$ ist; mit andern Worten, wenn der Stoff $M_2$ in der Reaktion sich bildet, ohne dass das Maximum erreicht wird, so ist $k_3 > k_1$, und natürlich, $k_2 + k_3 > k_1$, d. h. die zweite Reaktion verläuft schneller als die erste. Es ist leicht zu sehen, dass der umgekehrte Schluss nicht richtig ist: $k_2 + k_3$ kann grösser als $k_1$ sein, aber $k_3 < k_1$ und die Kurve $C_{M_2}$ wird ein Maximum besitzen.

Funktion $C_{M_2}$ ist unsymmetrisch in bezug auf $k_1$ und $k_2 + k_3$, und

man muss zwei Fälle unterscheiden. Die beiden untern Kurven auf Fig. 3 gelten für $\frac{k_2 + k_3}{k_1} > 1$; die (untere) punktierte Kurve entspricht einer einfachen umkehrbaren Reaktion, deren Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_\alpha (a - x) - k_\beta x,$$

$$t(k_\alpha + k_\beta) = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} \tag{35}$$

sind, wo $x_\infty$ der schliessliche Wert von $x$ ist. Woraus:

$$x = x_\infty [1 - e^{-(k_\alpha + k_\beta)t}] \text{ folgt.}$$

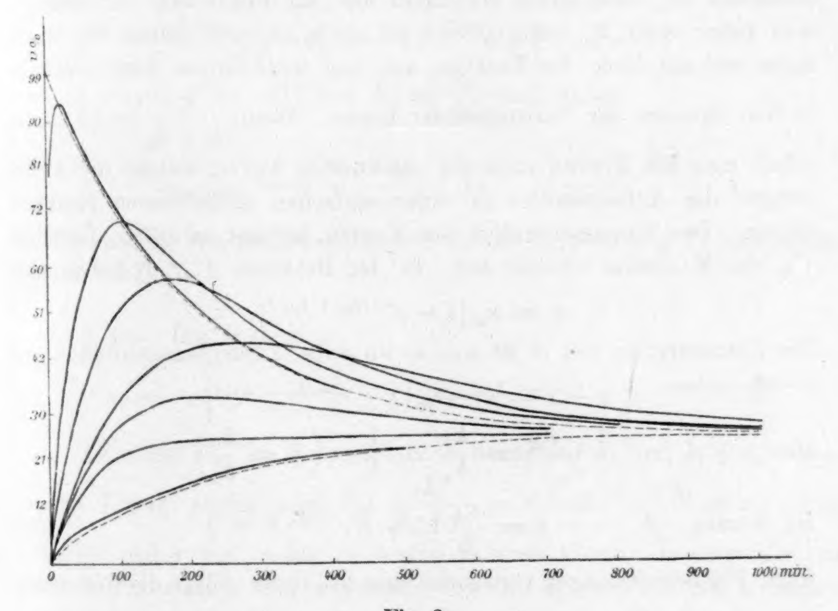



Fig. 3.

In jenen Fällen, wenn $\frac{k_2 + k_3}{k_1}$ ca. 40 und mehr ist, verschwindet das Glied mit $e^{-(k_2 + k_3)t}$ schnell, und die Formel geht in:

$$C_{M_2} = a_2 - \frac{a(k_3 - k_1)}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1 t}$$

über; der Koeffizient $\frac{a(k_3 - k_1)}{k_2 + k_3 - k_1}$ weicht aber für[1]) $\frac{k_3}{k_1}$ ca. 10 (wie

[1]) $\frac{a(k_3 - k_1)}{k_2 + k_3 - k_1} = \frac{a_2 (k_2 + k_3)(k_3 - k_1)}{k_3 (k_2 + k_3 - k_1)}$; bei $k_2 + k_3 / k_1 >$ ca. 40 und mehr erhalten wir $a_2 \left(1 - \frac{k_1}{k_3}\right)$.

Berechnungen zeigen) wenig von $a_2$ ab, und sein Einfluss ist für grosse $t$ praktisch von $a_2$ nicht verschieden, also:

$$C_{M_2} = a_2(1 - e^{-k_1 t}),$$

d. h. wenn wir nach (35) berechnen werden, so erhalten wir in Fällen mit $\frac{k_2 + k_3}{k_1}$ ca. 40 und $\frac{k_3}{k_1}$ ca. 10 in der zweiten Hälfte der Reaktionen die Werte von einem kleinern Koeffizienten $k_1 = k_\alpha + k_\beta$.

Die obern Kurven gelten für $\frac{k_1}{k_2 + k_3} > 1$. In diesem Falle ist immer $k_1 > k_3$, und $C_{M_2}$ geht immer durch ein Maximum, obgleich zu bemerken ist, dass dieses Maximum nur ein theoretisch vorhandenes sein kann: wenn $k_1$ wenig grösser ist als $k_3$, so tritt einmal das Maximum erst am Ende der Reaktion auf, und seine Grösse kann zweitens in den Grenzen der Versuchsfehler liegen. Wenn $\frac{k_1}{k_2 + k_3} > 40$ ist, so erhält man die Kurven nahe der punktierten Kurve, welche die Änderungen des Anfangsstoffes in einer einfachen umkehrbaren Reaktion zeigen. Das Zusammentreffen der Kurven beginnt natürlich, nachdem $C_{M_2}$ das Maximum erreicht hat. In der Reaktion $A \rightleftarrows B$ haben wir:

$$x = x_\infty[1 - e^{-(k_\alpha + k_\beta)t}].$$

Die Konzentration von $A$ ist $a - x$, wo $a$ die Anfangskonzentration von $A$ ist. Also:

$$a - x = a - x_\infty[1 - e^{-(k_\alpha - k_\beta)t}]$$

aber:

$$\frac{a - x_\infty}{x_\infty} = \frac{k_\beta}{k_\alpha} = \frac{1}{K}; \quad \left(K = \frac{k_\alpha}{k_\beta}\right)$$

ist, woraus:

$$a - x = \frac{x_\infty}{K}[1 + Ke^{-(k_\alpha + k_\beta)t}] \tag{36}$$

folgt. Für Berechnungen verwandelt man bequemer (36) in die Gleichung:

$$k_\alpha + k_\beta = \frac{1}{t} \ln \frac{Kx_\infty}{K(a - x) - x_\infty}. \tag{36a}$$

Kehren wir nun zu unserer Gleichung $C_{M_2}$ zurück. Wenn $\frac{k_1}{k_2 + k_3} > 40$ ist, so wird:

$$C_{M_2} = a_2 + \frac{k_1 a_3}{k_1 - k_2 - k_3} e^{-(k_2 + k_3)t},$$

aber es ist $a_2 = \frac{k_3}{k_2} a_3$; bezeichnen wir $\frac{k_2}{k_3}$ durch $K$, so erhalten wir:

$$C_M = a_3 \left\{ \frac{1}{K} + \frac{k_1}{k_1 - k_2 - k_3} e^{-(k_2 + k_3)t} \right\}; \tag{37}$$

für grosse $t$ eliminiert sich der Einfluss von $\frac{k_1}{k_1 - k_2 - k_3}$, und (37) geht in:

$$C_{M_2} = \frac{a_3}{K} \{1 + K e^{-(k_2+k_3)t}\}$$

über. Es ist zu bemerken, dass wir auch hier den Wert des kleinern Koeffizienten erhalten.

Die Kurven, die durch ein Maximum gehen, zeigen die bekannte Eigenschaft; der Maximalwert von $C_{M_2}$ hängt nur vom Verhältnisse $\frac{k_1}{k_2 + k_3}$ und $\frac{k_3}{k_2} = K_1$ ab. Wir haben $k_1 = r(k_2 + k_3)$, und die Formel (34) gibt:

$$t = \frac{\ln[r + K_1(r-1)]}{(k_2+k_3)(r-1)} = \frac{\ln A}{(k_2+k_3)(r-1)},$$

wo $A = r + K_1(r-1)$ und $K_1 = \frac{k_3}{k_2}$ sind, daher:

$$C_{M_2(\text{max.})} = a_2 - \frac{a_3}{r-1}\left\{A e^{-r\frac{\ln A}{r-1}} - r e^{-\frac{\ln A}{r-1}}\right\}.$$

Leicht ist zu ersehen, dass die Kurven mit $k_1 > r(k_1 + 1)$ kein Maximum haben.

§ **4b.** Die Gleichung:

$$C_{M_3} = a_3\left\{1 - \frac{1}{k_2 + k_3 - k_1}[(k_2+k_3)e^{-k_1 t} - k_1 e^{-(k_2+k_3)t}]\right\}.$$

Funktion $C_{M_3}$ ist symmetrisch in bezug auf $k_1$ und $k_2 + k_3$. Dieselbe Kurve erhält man für $\frac{k_1}{k_2+k_3} = r$ und $\frac{k_2+k_3}{k_1} = r$. Alle Kurven mit $r$ von $\infty$ bis an 0 sind in einer Ebene, die einerseits von der Kurve $r = 1$ und anderseits von der Kurve, die der einfachen umkehrbaren Reaktion entspricht, begrenzt ist. Die Gleichung der letzten Kurve ist $x = x_x(1 - e^{-k_a t})$, wo $k_a$ ein Koeffizient ist, der dem kleinern der Koeffizienten $k_1$ und $k_2 + k_3$ gleich ist. Es gelten für jedes $a_3$ alle jene Betrachtungen, die im Falle der Reaktionen $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3$ entwickelt worden sind. Wir wollen nur die Haupteigenschaften erläutern.

Die Zeit, in der der Wendepunkt der $C_{M_3}$-Kurve erreicht wird, ist:

$$t = \frac{\ln(k_2+k_3) - \ln k_1}{k_2 + k_3 - k_1}.$$

Wie man sieht, fällt dieser Moment nicht mit dem Zeitmoment zusammen, in dem der Maximalwert $C_{M_2}$ erreicht wird. Ist:

$$\frac{k_1}{k_2+k_3} = r, \text{ so wird: } k_1 = r(k_2+k_3)$$

und:

$$t = \frac{\ln r}{(k_2+k_3)(r-1)},$$

folglich:

$$C_{M_3}(\text{W. p.}) = a_3\left\{1 - \frac{1}{1-r}\left[e^{-r\frac{\ln r}{r-1}} - re^{-\frac{\ln r}{r-1}}\right]\right\}.$$

Der Gang der Änderungen von $C_{M_3}$ zeigt keinen Unterschied von dem Gange in der Reaktion $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3$. In beiden Fällen können wir nicht sagen, welcher Koeffizient der ersten Reaktion, welcher der zweiten angehört.

## § 5. Folgereaktionen mit zwei Zwischenstufen.

Wir wollen nur einen einfachsten Fall von diesen Reaktionen betrachten, namentlich die Reaktion:

$$M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3 \rightarrow M_4.$$

Hier ist $k_2 = k_4 = k_6 = 0$. Auch sei $a_2 = a_3 = a_4 = 0$ und $a_1 = a$. Wir ändern die Indices: $k_3 \rightarrow k_2$, $k_5 \rightarrow k_3$. Man hat die Differentialgleichungen:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x_1)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(x_1 - x_2)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_3(x_2 - x_3)$$

Aus (13) folgt $\alpha_1 = -a$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$, $\alpha_4 = a$.

Aus (9):

$$(k_1 - \varrho)\lambda_1 = 0$$

$$-k_2\lambda_1 + (k_2 - \varrho)\lambda_2 = 0$$

$$-k_3\lambda_2 + (k_3 - \varrho) = 0$$

ist, woraus:

$$(k_1 - \varrho)(k_2 - \varrho)(k_3 - \varrho) = 0$$

oder:

$$\varrho_1 = k_1;\ \varrho_2 = k_2;\ \varrho_3 = k_3$$

folgt. Also:

$$\lambda_1^{(1)} = \frac{(k_2-k_1)(k_3-k_1)}{k_2k_3} \qquad \lambda_2^{(1)} = \frac{k_3-k_1}{k_3}$$

$$\lambda_1^{(2)} = 0 \qquad \lambda_2^{(2)} = \frac{k_3-k_2}{k_3}$$

$$\lambda_1^{(3)} = 0 \qquad \lambda_2^{(3)} = 0.$$

Nach (15) sind:

$$C_1 = \frac{a k_1 k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)}$$

$$C_2 = -\frac{a k_1 k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)}$$

$$C_3 = \frac{a k_1 k_2 k_3}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)}$$

und endlich nach (12):

$$C_{M_1} = a e^{-k_1 t} \tag{38}$$

$$C_{M_2} = \frac{a k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{39}$$

$$C_{M_3} = a k_1 k_2 \left\{ \frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)} \right\} \tag{40}$$

$$C_{M_4} = a \left\{ 1 - \frac{k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{k_1 k_3 e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)} \right\}. \tag{41}$$

Die Gleichungen (38) und (39) sind uns bekannt; die Gleichungen besitzen für $C_{M_3}$ ein Maximum und einen Wendepunkt, für $C_{M_4}$ nur einen Wendepunkt[1]). Als Beispiel solcher Reaktionen kann vielleicht die Inversion der Stärke dienen.

## Schluss.

Die Folgereaktionen erster Ordnung können mathematisch vollständig behandelt werden. Aber das Gebiet der praktisch anwendbaren Gleichungen ist sehr begrenzt; beschränkt man sich auf Reaktionen mit einer Zwischenstufe, so trifft man auch in diesen einfachsten Fällen auf eine spezielle Schwierigkeit, die für eine ganze Klasse von Erscheinungen charakteristisch ist, nämlich auf die Unlösbarkeit der Gleichungen der Form $\Sigma f(k) e^{-\varphi(k)t}$ in bezug auf $k$ auf direktem Wege. Mit Hilfe der vorhergegangenen theoretischen Untersuchung können wir die zur Auflösung nötige Arbeit mittels einer Näherungsmethode auf ein Minimum beschränken. Aber man erhält schon für den einfachsten Fall der Folgereaktionen mit zwei Zwischenstufen so verwickelte Gleichungen ($C_{M_3}$ und $C_{M_4}$), dass ihre experimentelle Anwendung auf unüberwindliche Schwierigkeiten stösst.

---

[1]) Je mehr Zwischenstufen in einer Reaktion vorhanden sind, desto ausgeprägter werden Wendepunkt und „latente Periode". Bei der Bildung der Zuckersäure aus Stärke ist diese Periode ca. zwei Stunden lang.

Die Untersuchung der gegebenen Reaktionen führt zu Gleichungen, die in der chemischen Kinetik sehr verbreitet sind; analoge[1]) Gleichungen erhält man für alle verwickelte Reaktionen, namentlich für verschiedene Formen der Katalyse, der Nebenreaktionen, wenn die Reaktionen von verschiedener Ordnung sind, und für Folgereaktionen aller Ordnungen. Aber sehr viele Reaktionen verlaufen nach einer der genannten Typen oder nach einigen gleichzeitig. So endet die chemische Kinetik in einer mathematischen Sackgasse. Die Aufgabe der nächsten Zukunft wird es sein, einen Ausweg aus dieser Sackgasse zu finden.

---

[1]) Unlösliche auf direktem Wege.

Chemisches Zentrallaboratorium des Finanzministeriums,
Moskau, Juli 1906.

# Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des o-Nitrotoluols.

Von

**Iwan von Ostromisslensky.**

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Das o-Nitrotoluol kann in zwei verschiedenen Modifikationen erstarren, worauf ein den Höchster Farbwerken patentiertes Verfahren der Reinigung von technischem o-Nitrotoluol beruht[1]). Die schon längst bekannte, bei — 10·56° schmelzende α-Modifikation des o-Nitrotoluols erhält man leicht durch blosses Abkühlen der flüssigen Substanz unter ihren Schmelzpunkt, wozu namentlich die Unterkühlung derselben meist bis — 17° erforderlich ist. Mehr Mühe kostet die Darstellung der β-Modifikation. Die diesbezüglichen Patentangaben konnte ich nicht bestätigen[2]). Bei Temperaturen von — 4° bis — 10° war das o-Nitrotoluol weder durch 24 stündiges ruhiges Stehen, noch durch Rühren, Schütteln und Kratzen[3]) zum Erstarren zu bringen. Ich stellte nun durch Gefrieren von Lösungen von Chlorkalium bestimmter Konzentrationen eine Reihe konstanter Kältebäder von — 4, — 5, — 6, — 7, — 8, — 9, — 10° her, aber in keinem dieser Bäder erstarrte das o-Nitrotoluol[4]). Somit erschien es zuerst notwendig, eine Darstellungsmethode der β-Modifikation auszuarbeiten.

Es ist mehrmals beobachtet worden, dass hoch erhitzte Schmelzflüsse vieler Stoffe bei raschem Abkühlen oft in neuen Modifikationen

---

[1]) D. R.-P. Kl. 12 o. Nr. 158219.

[2]) Dem Patente nach erstarrt das o-Nitrotoluol „gleichfalls, wenn man es auf Temperaturen unterhalb — 4°, aber oberhalb des Erstarrungspunktes — 10·5° abkühlt."

[3]) Nach E. Beckmann ist die Geschwindigkeit des Rührens auf das Erscheinen der einen oder der andern Modifikation des Methylenjodids beim Abkühlen desselben von Einfluss. Diese Zeitschr. **46**, 853 (1903).

[4]) Das zur Untersuchung herangezogene o-Nitrotoluol war: 1. ein Kahlbaumsches Präparat „Chemisch rein", 2. nicht gereinigtes technisches o-Nitrotoluol von Kahlbaum, 3. Mercksches Präparat „Reinst", 4. ein von mir persönlich durch Nitrieren des Toluols dargestelltes Präparat.

erstarren, die zu den auf gewöhnlichem Wege dargestellten im Verhältnis der sog. physikalischen Isomerie stehen[1]). K. Schaum schreibt diese Eigentümlichkeit dem Einflusse der Abkühlungsgeschwindigkeit zu[2]).

Kühlt man die frischen Destillate des *o*-Nitrotoluols bis —20° rasch ab, so erstarren sie je nach der Temperatur, bei welcher sie gesammelt wurden, bald in der α-, bald in der β-Modifikation, und zwar erstarren die bei 218—221° aufgefangenen Destillate immer in der α-, die bei 221—224° gesammelten in der β-Form, vorausgesetzt, dass sofort abgekühlt wird. Da das *o*-Nitrotoluol bei 218° siedet, waren die bei 221—224° aufgefangenen Fraktionen überhitzt[3]). Es erweckte den Anschein, als ob schon zwischen diesem Destillate und der gewöhnlichen flüssigen Substanz ein Unterschied wäre, dass also die Isomerie nicht ausschliesslich an den festen Zustand gebunden ist. Es wurden deshalb einige physikalische Konstanten, und zwar der Brechungsexponent, die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene und das spezifische Gewicht der beiden in Betracht kommenden Flüssigkeiten bestimmt. Es ergab sich, dass die entsprechenden Konstanten in beiden Versuchsreihen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander paarweise gleich waren:

| Gewicht des Pyknometers | Pykn. + Wasser | Spez. Gewicht der gesammelten Destillate | | Temperatur d. Versuche |
|---|---|---|---|---|
| | | bei 218—221° | bei 222° | |
| 18·8258 | 44·7666 | 1·15841 | 1·15843 | 30·05° |
| | | 1·15850 | 1·15847 | |
| | | 1·15846 | 1·15844 | |

Hiermit sind Anhaltspunkte für eine chemische Isomerie zwar nicht aufgefunden worden, doch darf das Ergebnis der physikalischen Prüfung auch nicht als ein Identitätsbeweis der beiden Flüssigkeiten aufgefasst werden, da die Umwandlungsgeschwindigkeit zweier tautomeren Formen ineinander manchmal fast unendlich gross ist. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass bei der Links- und Rechtsisomerie die sämtlichen physikalischen Konstanten mit Ausnahme einer einzigen einander gleich sind.

Erwägen wir die Möglichkeit der Tautomerieerscheinung, so müssen wir jedenfalls sagen, dass die Strukturformeln vom Typus:

---

[1]) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 194—212 (1888).

[2]) „Die Arten der Isomerie" 1897. S. 41.

[3]) Die Überhitzung wurde dadurch bewirkt, dass verhältnismässig wenig Substanz in den Kolben gebracht und letzterer durch einen grossen Teclubrenner vollständig von der Flamme umspült wurde.

$CH_2$ ; $N:O$ $OH$ ; $CH_2$ ; $N:O$ $OH$ ; $CH_2$ $O$ ; $N$ $OH$ ; $CH_3$ $N:O$ $OH$

ausgeschlossen sind, da die Substanz 1. sich nicht in $KOH$ auflöst, 2. mit $FeCl_3$-Lösung keine Färbung gibt, 3. mit Natriumalkoholat keine Salze bildet, 4. keine Reaktionen auf Äthylenbindungen zeigt.

Nicht ausgeschlossen scheint nur die Möglichkeit sog. Motoisomerie[1]) zu sein:

$CH_3$ $NO_2$ und $CH_3$ $NO_2$

Das Erstarren der frischen, bei 222° gesammelten Destillate in der $\beta$-Modifikation könnte ferner durch die Wirkung eines Katalysators bewirkt sein. Die gewöhnlichen Beimischungen des *o*-Nitrotoluols sind Para- und Metanitrotoluol. Es wurde daher versucht, dem auf verschiedene Temperaturen abgekühlten *o*-Nitrotoluol die Kristalle von Meta- und Paraverbindungen einzuimpfen, jedoch wurde in keinem Falle die $\beta$-Modifikation erhalten. Schliesslich wurde das *o*-Nitrotoluol im Einschmelzrohre fünf Stunden lang im Bombenofen bis zu 275° erhitzt in der Hoffnung, den gesuchten Katalysator unter den Zersetzungsprodukten der Substanz zu erhalten. Es entstand eine undurchsichtige, tiefbraune, bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die beim Erstarren des *o*-Nitrotoluols keine katalytische Wirkung ausübte. Die Versuche haben also keine Anhaltspunkte für die Wirkung eines Katalysators ergeben.

Eine andere, weit bequemere Darstellungsmethode der $\beta$-Modifikation wurde darin gefunden, dass man die flüssige Substanz in eine Kältemischung von — 50 bis — 60° (feste Kohlensäure) eintaucht. Sie erstarrt dann zuerst in Form der labilen $\alpha$-Modifikation (Regel über die Umwandlungstufen), die sich aber von selbst nach einer sehr kurzen Zeit regelmässig in die stabilere $\beta$-Modifikation umwandelt. Während der Umwandlungszeit kann man an der Öffnung des Probierröhrchens ein charakteristisches Knistern, ähnlich dem Brechen von Streichhölzern, wahrnehmen. Diese Darstellungsmethode der dimorphen Modifikationen

[1]) Knoevenagel, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2809 (1903).

wurde bis jetzt nicht angewandt[1]). Sie beruht darauf, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit mit dem Abstand der Umgebungstemperatur von der Temperatur des Umwandlungspunktes bekanntlich immer zunimmt. Offenbar übertrifft im gegebenen Falle diese Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit die entsprechende Verminderung derselben, die infolge der Temperaturerniedrigung überhaupt bei allen Reaktionen und Umwandlungen eintritt.

Beim Impfen des unterkühlten flüssigen *o*-Nitrotoluols mit Kristallen der $\alpha$- oder $\beta$-Form erstarrt dasselbe bei allen Temperaturen immer in der Form der eingeimpften Kristalle.

Die $\alpha$-Modifikation lässt sich in Form von langen, sternartig verzweigten, ganz durchsichtigen Nädelchen erhalten. Die $\beta$-Modifikation erhält man gewöhnlich in schneeförmigen, undurchsichtigen Büscheln. Es stellte sich heraus, dass gleich nach der Impfung die $\alpha$-Form bei allen nicht zu nahe bei ihrem Schmelzpunkt gelegenen Temperaturen sich in die $\beta$-Form umwandelt. Die Modifikationen sind also monotrop. Um die Lage des Umwandlungspunktes ungefähr zu bestimmen, habe ich die Umwandlungsgeschwindigkeit $\alpha \rightarrow \beta$ bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Das mit der $\alpha$-Modifikation zur Hälfte gefüllte Probierröhrchen wurde in ein nicht mit Filz umgebenes Kältebad von $-20^0$ eingetaucht. Ein hineingeworfenes Kriställchen der $\beta$-Modifikation rief innerhalb 20 Minuten die Umwandlung von ungefähr $^1/_3$ der ganzen Masse hervor. Die Temperatur des Kältebades stieg während dieser Zeit bis zu $-19^0$, und die weitere Umwandlung verlangsamte sich merklich. Bei $-10{\cdot}8^0$ (diese Temperatur wurde konstant gehalten) ist die Umwandlungsgeschwindigkeit praktisch gleich Null. Somit ist offenbar der Umwandlungspunkt nicht weit von dem Schmelzpunkte der $\alpha$-Modifikation ($-10{\cdot}5^0$) entfernt.

Die Gefrierkonstanten der beiden Modifikationen wurden auf kryoskopischem Wege mittels des Beckmannschen Apparates durch Auflösen von Substanzen mit bekanntem Molekulargewicht bestimmt. Um das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden und die Lösung gleichmässig durchzumischen, benutzte ich einen elektromagnetischen Platinrührer[2]). Es gelang mir im Anfange nicht, einen konstanten Schmelzpunkt der $\alpha$-Modifikation zu erhalten[3]). Dann wurde die Erstarrung in der Gefrier-

[1]) Wie von mir später gezeigt wird, ist diese Darstellungsmethode allgemein anwendbar.

[2]) Beckmann, Diese Zeitschr. **21**, 240 (1896).

[3]) Interessant ist, dass die beobachteten Schwankungen nach beiden Seiten des vermuteten Schmelzpunktes ($-10{\cdot}56^0$) divergierten. Als Beispiel will ich eine der

zelle mittels Einimpfens von vereinzelten, gut ausgebildeten Kristallen der $\alpha$-Modifikation hervorgerufen. Dieses Verfahren gestattete ausser andern Vorteilen, die der Erstarrung vorhergehende Unterkühlung bedeutend herabzusetzen. Temperaturschwankungen wurden jetzt nicht mehr beobachtet. Der Schmelzpunkt der $\alpha$-Modifikation wurde nach der erforderlichen Korrektion bei $-10.56^{0}$ gefunden[1]), derjenige der $\beta$-Modifikation bei $-4.14^{0}$. Bei der Feststellung der Gefrierkonstanten benutzte ich als Körper mit bekanntem Molekulargewicht Benzoesäure, Naphtalin und Pyridin. Die Molekulardepression in den verdünntesten Lösungen wurde graphisch ermittelt.

| g *o*-Nitrotoluol | g Substanz in 100 g des Lösungsmittels | Erniedrigung | Gefrierkonstante | Gefrierkonstante bei den grössten Verdünnungen |
|---|---|---|---|---|
| | | $\alpha$-Modifikation. | | |
| | Gelöste Substanz: Naphtalin. | Mol.-Gew. $C_{10}H_8 = 128$. | | |
| 23·10 | 0·3112 | 0·118 | 48 | 51·8 |
| 23·10 | 0·5004 | 0·179 | 46 | |
| 23·10 | 1·5765 | 0·541 | 44 | |
| Mittlerer Wert für die Gefrierkonstante in sechs weitern Versuchen: 50·2. | | | | |
| | Gelöste Substanz: Benzoesäure. | Mol.-Gew. $C_7H_6O_2 = 122$. | | |
| 21·86 | 0·3555 | 0·145 | 49 | 52·5 |
| 21·86 | 0·5637 | 0·218 | 47 | |
| 21·86 | 1·6027 | 0·595 | 45 | |
| Mittlerer Wert für die Gefrierkonstante in sechs weitern Versuchen: 48·9. | | | | |
| Somit ist im Durchschnitt die Molekulardepression der $\alpha$-Modifikation = 50·8. | | | | |
| | | $\beta$-Modifikation. | | |
| | Gelöste Substanz: Naphtalin. | Mol.-Gew. $C_{10}H_8 = 128$. | | |
| 20·16 | 0·6448 | 0·365 | 72 | 69·5 |
| 20·16 | 1·5645 | 0·934 | 76 | |
| Mittlerer Wert für die Gefrierkonstante in vier weitern Versuchen: 70·6. | | | | |
| | Gelöste Substanz: Benzoesäure. | Mol.-Gew. $C_7H_6O_2 = 122$. | | |
| 21·75 | 0·1331 | 0·077 | 70 | 71·3 |
| 21·75 | 1·9268 | 0·509 | 62 | |
| Mittlerer Wert für die Gefrierkonstante in zwei weitern Versuchen: 70. | | | | |

vielen notierten Beobachtungen hier erwähnen: Schmelzpunkt nach Beckmannscher Skala $2.145^{0}$ ist innerhalb 10 Minuten trotz des ununterbrochenen Klopfens mit einem Gummistabe auf das Thermometer konstant. Nach 10 Minuten stieg die Quecksilbersäule bis zu $2.292^{0}$. Nach weitern 5 Minuten fiel sie bis $2.250^{0}$ und fuhr ungewöhnlich langsam (20 Minuten) bis zu $2.130^{0}$ fort zu fallen. Plötzlich stieg sie bis $2.139^{0}$ und fiel von da aus ungewöhnlich langsam. Die Temperatur des Kältebades war während des ganzen Versuchs konstant ($-11.8^{0}$).

[1]) Nach B. v. Schneider liegt der Schmelzpunkt des *o*-Nitrotoluols bei $-14.8^{0}$. Vgl. Diese Zeitschr. **19**, 157 (1896).

| g *o*-Nitrotoluol | g Substanz in 100 g des Lösungsmittels | Erniedrigung | Gefrierkonstante | Gefrierkonstante bei den grössten Verdünnungen |
|---|---|---|---|---|
| Gelöste Substanz: Pyridin. Mol.-Gew. $C_5H_5N = 79$. | | | | |
| 23·67 | 0·9012 | 0·858 | 75 | 75 |
| 23·67 | 1·5571 | 1·4980 | 76 | |

Mittlerer Wert für die Gefrierkonstante in vier weitern Versuchen: 74.

Im Durchschnitt ist die Gefrierkonstante der $\beta$-Modifikation = 71·8.

Die nach der van't Hoffschen Formel abgeleitete spezifische Schmelzwärme der $\beta$-Modifikation ($L_\beta$) ist: $71{\cdot}8 = \frac{0{\cdot}02\,(273 - 4{\cdot}14)^2}{L_\beta}$; hieraus $L_\beta = 20{\cdot}13$ cal.; diejenige der $\alpha$-Modifikation $L_\alpha = 27{\cdot}11$ cal. Somit sind die molekularen Schmelzwärmen:

$$\left.\begin{array}{l} W_\alpha = 3714 \text{ cal.} \\ W_\beta = 2758 \;\;,, \end{array}\right\} C_6H_4CH_3NO_2 = 137$$

$$\text{Differenz} = 956 \text{ cal.}$$

Die von Beckmann[1]) auf demselben Wege bestimmte Differenz der molekularen Schmelzwärmen zweier von ihm aufgefundenen Modifikationen des Methylenjodids beträgt nur (11·2—10·7) 268 = 134 cal. Nachdem nun die Gefrierkonstanten für die beiden Modifikationen festgestellt worden waren, ging ich daran, das Molekulargewicht des Jods und Schwefels zu bestimmen. Das Jodmolekül in *o*-Nitrotoluollösung wurde von mir aus 5 Atomen, das Schwefelmolekül aus 10—11 Atomen bestehend gefunden. Das 10—11 atomige Schwefelmolekül war bis jetzt noch nicht bekannt. Leider kann man diese Bestimmung nicht als genau ansehen. Der zu Pulver zerriebene kristallinische Schwefel löste sich in *o*-Nitrotoluol überhaupt schwer. Es gelang mir nur, 0·4%ige Lösung des Schwefels mittels äusserst vorsichtigem Erwärmen und Rühren der Mischung direkt über dem Bunsenbrenner herzustellen. Die geringen Depressionen machen die Bestimmungen unsicher. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts des Jods waren bei jedem Versuche 0·8—0·9% gelöst. Eine grössere Menge Jod ist nur sehr schwierig zu lösen. Die dunkle, fast schwarze Färbung der Lösung erlaubt nicht, genau festzustellen, ob noch in der Gefrierzelle ungelöste Teilchen vorhanden sind. Bei den nachfolgenden Versuchen war kein festes Jod am Boden. Eine kleinere Menge Jod rief wegen des hohen Molekulargewichts ($J_5 = 634$) eine viel zu unbedeutende Depression hervor.

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 855 (1903).

| g *o*-Nitrotoluol | g Substanz in 100 g des Lösungsmittels | Erniedrigung | Gefrierkonstante der $\beta$-Modifikation | Molekular-gewicht des Jods |
|---|---|---|---|---|
| Molekulargewicht des Jods in *o*-Nitrotoluollösung: $J_5 = 634$. | | | | |
| 23·74 | 0·8567 | 0·107 | 71·8 | 576 |
| 24·79 | 0·8701 | 0·099 | | 632 |
| 24·93 | 0·9005 | 0·101 | | 641 |
| 21·18 | 0·9099 | 0·101 | | 648 |
| 21·46 | 0·8473 | 0·098 | | 622 |
| Molekulargewicht des Schwefels in *o*-Nitrotoluollösung: $S_{10} = 321$; $S_{11} = 353$. | | | | |
| 24·03 | 0·3279 | 0·066 | 71·8 | 357 |
| 20·17 | 0·3801 | 0·077 | | 355 |
| 24·93 | 0·4027 | 0·089 | | 329 |
| 24·79 | 0·3304 | 0·068 | | 350 |
| 24·04 | 0·3186 | 0·068 | | 337 |

Die Untersuchung, ob noch andere Derivate in zwei Modifikationen existenzfähig sind, schien mir vom Standpunkte der Knoevenagelschen Hypothese[1]) von einigem Interesse. Tatsächlich existieren die weiter unten in einer kleinen Tabelle zusammengestellten Körper nach meinen spätern Beobachtungen in zwei Modifikationen. Beim Eintauchen in feste Kohlensäure erstarren alle diese Körper zuerst immer in Form der niedrig-schmelzenden Modifikation, die sich von selbst — mit Ausnahme des *o*-Chlorphenols — nach einiger Zeit in die andere — stabilere — umwandelt.

Die Schmelzpunktsdifferenzen wurden durch Einimpfen der entsprechenden Kriställchen in bekannter Weise ermittelt.

| | | Schmelzpunktsdifferenz |
|---|---|---|
| 1. | *o*-Nitrotoluol | 6·4° |
| 2. | *o*-Chlortoluol | 5·8 |
| 3. | *o*-Toluidin | 5 |
| 4. | *o*-Chlorphenol | 7 |
| 5. | *o*-Bromtoluol | 5·1 |

Die eine, schon lange bekannte, in verzweigten Nädelchen kristallisierende $\alpha$-Modifikation des *o*-Chlorphenols schmilzt bei + 7° und besitzt der Vaseline ähnliche Konsistenz; die andere $\beta$-Modifikation schmilzt genau bei 0° und kristallisiert in grossen weissen, undurchsichtigen Würfeln.

In dem Temperaturintervall zwischen 0° und — 17° erstarrt das *o*-Chlorphenol immer in der $\alpha$-Form. Bei — 50° (feste $CO_2$) erstarrt es dagegen immer in der $\beta$-Form[2]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2808 (1903).

[2]) Beim vorsichtigen Eintauchen des *o*-Chlorphenols in feste Kohlensäure

Die α-Modifikation wandelt sich bei — 50° in die β-Modifikation um; diese Umwandlung geht jedoch ziemlich langsam vor sich. Die β-Modifikation geht ihrerseits bei der Temperatur bis — 17° in die α-Form über. Jede der beiden Modifikationen des o-Chlorphenols ist also in ihrem bestimmten Temperaturbereich stabil. Der Umwandlungspunkt liegt offenbar zwischen — 17 und — 50° — also tiefer, als die Schmelzpunkte der beiden Modifikationen. Somit haben wir ein interessantes Beispiel zweier enantiotroper Modifikationen eines Stoffes, der selbst bei Zimmertemperatur flüssig ist.

Es wurde noch eine Modifikation des o-Chlorphenols beobachtet (Schmelzpunkt scharf — 4·1°); die Bedingungen aber, unter denen sie regelmässig erscheint, gelang mir noch nicht festzustellen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. M. Le Blanc auch an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

---

nimmt dasselbe zuerst eine harte durchsichtige, an schmelzendes Glas erinnernde sogenannte „glasig-feste" Form an, die immer fester wird. Ist das gebrauchte o-Chlorphenol durch Spuren irgend eines fremden Stoffes verunreinigt, so erscheint diese Form mehr oder weniger stabil. Im andern Falle wandelt sie sich schon beim Schütteln in die β-Modifikation um.

# Über die Polymerisation der Flüssigkeiten.

Von

**Petru Bogdan.**

In der letzten Zeit sind sehr viele Publikationen betreffend die Zusammensetzung der flüssigen Stoffe erschienen. Die sehr oft persönlichen Ansichten über diese Frage widersprechen sich, und es gibt auf dem ganzen Gebiete der Chemie kein Kapitel, das sich so sehr durch Mangel an theoretischen Anschauungen auszeichnet, wie das eben erwähnte. Neue Bezeichnungen und Tatsachen, isolierte und oft sich widersprechende Ansichten charakterisieren diesen Teil der Chemie, dessen Studium auch dadurch erschwert ist, dass es vollständig an theoretischer Verallgemeinerung fehlte. Wir wollen jetzt zeigen, dass es wohl möglich ist, die Tatsachen zu verknüpfen und aus ihnen einige Schlüsse über die Grösse der Moleküle bei den Flüssigkeiten zu ziehen.

Bekanntlich führt die Theorie von van der Waals zu einigen interessanten Beziehungen, wenn man die kritischen Grössen in Rechnung zieht, so haben wir:

$$b = \frac{V_K}{3} \qquad \frac{P_K V_K}{T_K} = \frac{3}{8} R,$$

dann weiter die reduzierte Zustandsgleichung:

$$\frac{\left(\alpha + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1)}{\gamma} = 8,$$

wo:

$$\alpha = \frac{P}{P_K} \qquad \beta = \frac{V}{V_K} \qquad \gamma = \frac{T}{T_K}.$$

Ausserdem sei noch erwähnt, dass der kritische Koeffizient:

$$\frac{T_K}{P_K} = \frac{8}{3} \frac{V_K}{R}$$

additiver Natur sein muss (Guye). Die meisten dieser Forderungen der Theorie sind nur qualitativ erfüllt; so haben wir $b = \frac{V_K}{4}$. Im allgemeinen ist $V_K$ additiv; für die Substanzen, welche die Tendenz zur Polymerisation im dampfförmigen Zustande aufweisen, ist $V_K$ nicht

mehr additiv; dasselbe gilt für den kritischen Koeffizienten $\frac{T_K}{P_K}$. Young und Thomas haben gezeigt, dass:

$$\frac{P_K V_K}{T_K}$$

zwar eine Konstante ist, aber den Wert 22 anstatt 30 hat. Die Formel:

$$\frac{P_K V_K}{T_K} = 22$$

stellt die empirische Regel von Young und Thomas dar[1]), welche bei den Substanzen, die Doppelmoleküle bei dem kritischen Punkt aufweisen, versagt. Betrachten wir jetzt die reduzierte Zustandsgleichung. „Bei Prüfung dieser Gleichung an den Tatsachen stellt sich heraus, dass sie zwar dem Verhalten eines bestimmten Körpers nicht entspricht, aber sehr geeignet ist, das übereinstimmende Verhalten verschiedener Körper hervortreten zu lassen[2])". Für das flüssige Fluorbenzol sinken die Werte des Ausdrucks:

$$\frac{\left(\alpha + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1)}{\gamma} = F$$

von 8 für $\gamma = 1$ bis 0·8 für $\gamma = 0{\cdot}487$; für den gesättigten Dampf des Fluorbenzols sind die Werte dieses Ausdrucks grösser als 8, und sie nehmen fortwährend zu, wenn $\gamma$ sinkt. Betrachten wir jetzt zwei flüssige Körper, und seien $\beta_1$ und $\beta_1'$ die Werte von $\beta$ in dem flüssigen Zustande dieser Körper und $\beta_2$ und $\beta_2'$ für die Dämpfe. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände verlangt:

$$\text{für } \frac{\beta_1}{\beta_1'} = 1 \qquad \frac{\beta_2}{\beta_2'} = 1.$$

Diese Forderung der Theorie findet sich bei einer grossen Anzahl von Substanzen erfüllt. Wenn wir aber mit dem Fluorbenzol solche Substanzen vergleichen, die eine Neigung zur Komplexbildung aufweisen, so finden wir:

$$\text{für } \frac{\beta_1}{\beta_1'} = 1 \qquad \frac{\beta_2}{\beta_2'} > 1,$$

wenn $\beta_1$ und $\beta_2$ sich auf die polymerisierte Substanz beziehen. Man hat diese Abweichung von der Theorie durch die Annahme erklärt, dass diese Substanzen im flüssigen Zustande polymerisiert seien, was

[1]) van 't Hoff, Vorlesungen III, 14 (1900).
[2]) van 't Hoff, Vorlesungen III, 15 (1900).

eine Abnahme der Dampfspannung der Flüssigkeit und gleichzeitig eine Vergrösserung des spezifischen Volumens des Dampfes verursacht. Die Dampfspannung ist dann kleiner, als es nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände zu erwarten ist, während das spezifische Volumen des Dampfes grösser wird und so zu $\frac{\beta_2}{\beta_2'} > 1$ führt.

Die Schlüsse, die man aus der Theorie von van der Waals zieht, sind nur teilweise durch die Erfahrung bestätigt worden; es steht fest, dass die Abweichungen von der Theorie stets durch die Annahme der Polymerisation im flüssigen Zustande erklärt wurden. Eine Anzahl von Abweichungen sind aber bis jetzt unerklärt geblieben; wir wissen z. B. nicht, warum:

$$\frac{P_K V_K}{T_K} < 30$$

ist; ebensowenig wissen wir, warum:

$$b = \frac{V_K}{4} \quad \text{anstatt:} \quad b = \frac{V_K}{3}.$$

Es erhebt sich weiter die Frage, warum die reduzierte Zustandsgleichung keine Anwendung bei einer und derselben Substanz findet.

Man kommt sofort auf den Gedanken, zu suchen, ob diese bis jetzt noch unerklärten Abweichungen nicht durch eine solche Polymerisation eines Teils der flüssigen Moleküle erklärt werden können. Dieser Weg erscheint noch aus dem Grunde empfehlenswert, dass „die van der Waalssche Formel nur dann Gültigkeit beanspruchen kann, wenn das Gas während der Volumenänderungen keine Änderung in seinem Molekularzustande erfährt. Denn die Theorie setzt ja eben voraus, dass die Moleküle selbst beim höchsten Verdichtungsgrad als einzelne Individuen bestehen bleiben und nicht zu grössern Komplexen zusammentreten“[1]).

Nur eine ideale Flüssigkeit, das heisst eine solche, deren Moleküle dieselbe Grösse haben, wie im gasförmigen Zustande, wird die Forderungen der van der Waalsschen Theorie erfüllen. Weil es aber keine Flüssigkeit gibt, die ein solches Verhalten aufweist, so müssen wir den Schluss ziehen, dass alle Flüssigkeiten polymerisierte Moleküle haben müssen.

Tritt eine solche Komplexbildung auf, so muss:

$$\frac{P_K V_K}{T_K} < 30$$

[1]) Nernst, Theoretische Chemie S. 213 (1900).

sein, weil dann $P_K$ und $V_K$ kleiner sind als die Werte für die „ideale Flüssigkeit. Weil für Äthyläther, Äthylacetat, Benzol, also für die sogenannten „normalen Flüssigkeiten“:

$$\frac{P_K V_K}{T_K} = 22$$

ist, so sind wir zu dem Schlusse berechtigt, dass diese Substanzen schon beim kritischen Punkte polymerisierte Moleküle haben.

Wenn wir weiter annehmen, dass die Bildung von Komplexen im Innern der Flüssigkeiten von einer Volumenkontraktion begleitet ist — was allerdings ja selbstverständlich ist — finden dann auch die andern oben angeführten Abweichungen ihre volle Erklärung. Wegen dieser Volumenkontraktion bei den Flüssigkeiten sind die Werte von $\beta$ zu klein, und infolgedessen nimmt der Ausdruck:

$$\frac{\left(\alpha + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1)}{\gamma} = F$$

Werte an, die kleiner als 8 sind.

Mit sinkender Temperatur muss die Komplexbildung fortschreiten, die Zusammenziehung des Stoffes noch weiter gehen, bis wir schliesslich beim absoluten Nullpunkt:

$$b = \frac{V_K}{4}$$

anstatt $\frac{V_K}{3}$ haben. Die Bildung von Komplexen in der Flüssigkeit erniedrigt die Dampfspannung derselben und erhöht somit das spezifische Volumen des Dampfes; die Werte von $\beta$ sind dann für den Dampf zu gross, und infolgedessen nimmt auch der Ausdruck:

$$\frac{\left(\alpha + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1)}{\gamma}$$

Werte an, die grösser als 8 sind. Somit sind alle flüssigen Substanzen polymerisiert.

Die Gleichung von van der Waals führt uns auf einem andern Wege zu demselben Schlusse. Man kann nämlich mit Hilfe dieser Gleichung die Verdampfungswärmen der Flüssigkeiten berechnen. Die Zahlen, die man auf diese Weise erhält, sind immer kleiner als die beobachteten Verdampfungswärmen; „es liegt besonders nahe, die Abweichung auf eine teilweise Bildung von komplexen Molekülen bei der

Kondensation zurückzuführen, die auf die Verdampfungswärme vergrössernd einwirken muss[1])".

Auf die Frage über die Zusammensetzung der Flüssigkeiten gibt die van der Waalssche Theorie nur eine Antwort: Alle flüssigen Stoffe sind polymerisiert, und es gibt verschiedene Grade von polymerisierten Flüssigkeiten. Äther, Essigsäureäthylester, Benzol usw. Sämtliche sogenannte „normale Flüssigkeiten" sind polymerisiert, nur in einem andern Grade als die hydroxylhaltigen Substanzen. Dieser Schluss scheint so natürlich und klar, dass man sich fragen muss, wie kommt es, dass die Hypothese der Komplexbildung bei den Flüssigkeiten noch nicht angenommen worden ist; wenn zwischen den Molekülen eine Anziehung stattfindet, was verhindert die Bildung solcher Komplexe?

Wir wollen jetzt zeigen, dass die sogenannten empirischen Regeln zu demselben Schlusse führen.

Die Zahl der empirischen Regeln, die uns eine Orientierung über die Zusammensetzung der Flüssigkeiten gestatten, ist sehr gross; ich werde nur erwähnen, dass diese Regeln den Begriff der „normalen Flüssigkeiten" eingeführt haben, ohne für die Zusammensetzung dieser Stoffe als „ideale Flüssigkeiten" einen Beweis gegeben zu haben. Weil diese Regeln approximativ zu demselben Resultat führen, wie die Eötvös-Ramsaysche Regel, werden wir nur die letztgenannte berücksichtigen.

Die Eötvös-Ramsaysche Regel. Die experimentellen Ergebnisse der letzten Jahre haben zu sehr vielen Bedenken gegen die Gültigkeit dieser Regel Anlass gegeben. Man hat nämlich gefunden, dass für viele Ester die Werte der Konstante $K$ grösser als 2·12, der Wert der „normalen Flüssigkeiten" sind; man hat gleichzeitig gefunden, dass $K$ eine Funktion der Temperatur ist; dieses Ergebnis hat die Herren Dutoit und Friderich veranlasst, die Änderung der Regel in dem Sinne vorzuschlagen, dass „die Konstanz der Molargewichte in der flüssigen Phase vor allem durch die lineare Tendenz der Kurven, welche die Molaroberflächenspannungen darstellen, ausgedrückt ist und nicht durch den Wert der Konstante, mehr oder weniger nahe an 2·12[2])."

Wenn man diese neuen — grössern als 2·12 — Werte der Konstanten berücksichtigt, bleiben zwei Möglichkeiten übrig, um eine Klarheit der Lage zu schaffen: erstens können wir die Eötvös-Ram-

[1]) Nernst, Theoretische Chemie S. 236 (1900).

[2]) Journ. Chim. Phys. 1, 533.

saysche Regel einfach wegfallen lassen, weil sie mit den neuen Zahlen im offenen Widerspruch steht; in zweiter Linie können wir die Regel behalten und versuchen, ob es nicht möglich ist, sie durch eine neue Hypothese mit den neuen Zahlen in Einklang zu bringen.

Herr Guye und Frl. Homfray[1]) haben den zweiten Weg gewählt. Mit Berücksichtigung der Regel von Longinescu[2]) schlagen sie vor, die Substanzen, deren Konstante $K$ grösser als 2·12 ist, als dissociiert anzusehen.

Gegen diese These möchte ich einige Einwände machen.

1. Die Natur der Dissociationsprodukte ist nicht angegeben; handelt es sich um eine elektrolytische Dissociation, wie z. B. im Falle des Wassers?

2. Die Methode von Longinescu kann nicht zur Entscheidung der Frage herangezogen werden,

a. weil die Konstante $C$ der Formel:

$$\frac{T}{Cd} = n^{1/2}$$

so gewählt wurde, dass ihre Angaben mit denen nach der Regel von Eötvös sich decken; eben die Übereinstimmung der Resultate (nach diesen zwei Methoden) bei einigen Flüssigkeiten ist als eine Rechtfertigung für die Anwendung von Longinescus Regel angegeben. Die Resultate beider Regeln zeigen einen gewissen Parallelismus, und wenn eine derselben versagt, so muss die andere dasselbe tun.

b. Im Falle einer hypothetischen teilweisen Dissociation bleiben die Dissociationsprodukte in der Flüssigkeit aufgelöst und erhöhen deren Siedepunkt. Die Formel:

$$\frac{T}{Cd} = n^{1/2}$$

muss dann für $n$ grössere, keineswegs kleinere Werte geben, und so führt uns diese Formel zu dem unerwarteten Schluss, dass die Flüssigkeit komplex oder associiert ist, während sie in der Wirklichkeit dissociiert ist.

c. Wenn wir die Resultate der Regel von Longinescu mit den Tatsachen vergleichen, so finden wir, dass diese immer zu kleine Werte für die Anzahl der in dem Molekül enthaltenen Atome gibt, obwohl die Substanz die Tendenz zur Polymerisation zeigt. Man findet z. B. bei Freundler[3]) für Weinsäuremethylester das Molargewicht 411 in Ben-

---

[1]) Journ Chim. Phys. **1**, 544.

[2]) Journ. Chim. Phys. **1**, 286; Ann. Sc. de l'Université de Jassy **3**, 27.

[3]) Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 433 (1894).

zol, anstatt 178; mit $T = 553$ und $d_{20^0} = 1{\cdot}3184$ gibt die Formel von Longinescu:

$$\left(\frac{553}{100.1{\cdot}3184}\right)^2 = 18,$$

also 18 Atome anstatt 22; man findet ebenso für Weinsäureäthylester (Mol.-Gew. 326 in Benzol, 306 in $C_2H_4Br_2$ anstatt 234) $n = 21$ anstatt 28, für Weinsäureisopropylester $n = 18$ anstatt 34, für Weinsäureisobutylester 35 anstatt 40 usw. Man könnte noch andere Beispiele[1]) geben, die oben angeführten werden aber genügen.

---

Wir wollen nun zeigen, dass die Eötvös-Ramsaysche Regel in Einklang mit den neuen Tatsachen zu bringen ist. Wenn wir das Wesentliche der Beweisführung von Eötvös behalten, können wir andere Schlüsse ziehen als die in den erwähnten Arbeiten von Guye und Frl. Homfray enthaltenen. Aus dem Umstande, dass $K$ für Wasser, Alkohole, Säuren usw. einen niedrigern Wert als 2·12 besitzt, ist man zu dem Schlusse gekommen, dass diese Substanzen polymerisiert sind im Vergleich mit den sogenannten „normalen Flüssigkeiten", wie Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw., welchen die Konstante 2·12 zukommt. Ebenso sind die „normalen Flüssigkeiten" polymerisiert im Vergleich mit den von Herrn Guye und seinen Schülern studierten Estern, die eine höhere Konstante als 2·12 aufweisen; diese Ester stellen die einfachsten Flüssigkeiten dar, die man kennt. Ob sie als „ideale Flüssigkeiten" zu betrachten sind, das lässt sich augenblicklich nicht sagen; wenn der Grundgedanke der Eötvösschen Regel richtig ist, so muss die Konstante $K$ ihren höchsten Wert bei einer „idealen Flüssigkeit" erreichen. Diesen Wert kennen wir noch nicht, es ist aber wohl möglich, dass er viel höher ist als der Wert für die einfachsten, bis jetzt bekannten Flüssigkeiten. Jedenfalls sind auch nach der Eötvösschen Methode die „normalen Flüssigkeiten" als Komplexe zu betrachten; unter den bekannten Flüssigkeiten sind die am wenigsten komplexen die von Herrn Guye und seinen Schülern studierten Ester.

## Schlüsse.

Die vorhergehenden Betrachtungen führen zu den folgenden Schlüssen:

---

[1]) Siehe Walden, Diese Zeitschr. **54**, 129 (1906); ebenso P. Bogdan, Ann. Sc. de l'Univ. d'Jassy **3**.

1. Die Annahme einer Polymerisation bei den flüssigen Stoffen erklärt qualitativ alle experimentell festgestellten Abweichungen von der van der Waalsschen Theorie, welche die einzige ist, die uns Anhaltspunkte zur Beurteilung der Molekulargrösse bei den Flüssigkeiten gibt.

2. Die Flüssigkeiten sind mehr oder weniger polymerisiert; die Bildung von Komplexen geschieht schon bei dem kritischen Punkte.

3. Die verschiedenen empirischen Regeln können nicht das Molekulargewicht der flüssigen Substanzen geben; sie geben uns das Mittel, zu entscheiden, ob eine Substanz komplexerer Natur ist, als eine andere. Sehr wahrscheinlich finden sich in einer Flüssigkeit mehrere Arten von Molekülen: einfache, doppelte usw.; die Flüssigkeit sendet einige von ihnen in den Dampfraum; eben deshalb hat die Berechnung eines Associationsfaktors keinen Sinn.

Jassy, September 1906.

# Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Kristallisieren.

Von

**D. Vorländer.**

(Mit zwei Tafeln.)

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.)

Vor kurzem berichtete O. Lehmann[1]) über zwei verschiedene Arten von kristallinischen Flüssigkeiten, die er an Acylcholesterinen von F. M. Jaeger beobachtet hat. Dies veranlasst mich, einige Versuche mit neuen, von mir aufgefundenen kristallinisch flüssigen Substanzen mitzuteilen, welche in ihrem Verhalten den Acylcholesterinen ähneln, obgleich sie in der chemischen Zusammensetzung den letztern fern stehen. Die Existenz von zwei kristallinisch flüssigen Phasen habe ich ebenfalls festgestellt. Die verschiedenen Phasen — ich unterscheide sie als dunkel-anisotrope und hell-anisotrope Flüssigkeit — treten bei den neuen Substanzen mit viel grösserer Schärfe nebeneinander und neben der isotropen Flüssigkeit auf, als bei den Acylcholesterinen. Die noch ausstehende physikalische Untersuchung der Substanzen dürfte viele Einzelheiten zutage fördern, welche für unsere Auffassung über den Aggregatzustand bedeutungsvoll sein werden. Chemisch experimentelle Einzelheiten kommen demnächst in den „Berichten“ zur Veröffentlichung.

**Kombination von einfachem und doppeltem Kristallisieren.**

Man kennt ausser den gewöhnlichen kristallinisch festen Substanzen, die beim Schmelzen direkt in den isotrop flüssigen Zustand übergehen:

$$\text{krist. fest} \underset{\text{Schmelzpunkt}}{\rightleftarrows} \text{isotrop flüssig}$$

noch die kristallinisch flüssigen Substanzen, bei denen zwischen der kristallinisch festen und der isotrop flüssigen Phase eine zweite Flüssig-

[1]) Physik. Zeitschr. 7, 578 (1906).

keit auftritt, die meist doppeltbrechend ist, so dass die Substanzen zweimal schmelzen und beim Erkalten zweimal kristallisieren[1]):

krist. fest ⇄ krist. flüssig ⇄ isotrop flüssig.
1. Schmelzpunkt 2. Schmelzpunkt

Wir fanden nun, dass einige Kondensationsprodukte von Anisaldehyd mit aromatischen Aminen die Eigenschaften der einfach- und der doppeltkristallisierenden Substanzen in sich vereinen. Unter den üblichen Bedingungen ist beim *p*-Anisalanisidin, *p*-Anisalphenetidin und Anisal-*p*-amidoacetophenon nur ein Schmelzpunkt und ein Erstarrungspunkt zu erkennen. Wenn man aber einzelne isotrope Tropfen — ohne irgend einen Zusatz von andern Substanzen — freihält von Keimen der festen Phase und unterkühlt, so tritt die Erscheinung des doppelten Kristallisierens und eine flüssige anisotrope Phase auf. Andernfalls erstarren die Kondensationsprodukte direkt, unter Umgehung der doppeltbrechenden Phase zur krist. festen Masse:

isotrop flüssig ⇄ krist. fest
↘ krist. flüssig ↗

Die Substanzen scheinen mir in dieser Hinsicht den isomeren Benzophenonen Zinckes[2]) und einigen andern organischen Verbindungen nahe zu stehen, bei welchen O. Lehmann[3]) den Einfluss der Unterkühlung auf Entstehung labiler fester Modifikationen erkannte. Man muss somit die verschiedenen flüssigen Aggregatzustände auch als physikalische Isomere auffassen. Einige Erscheinungen sprechen noch zugunsten dieser, wohl zuerst von O. Lehmann[3]) begründeten Auffassung. Ich erwähne die Existenz der isotropen Schmelze (und auch der Lösung) neben der krist. festen Phase, ohne dass Keime der letztern die Schmelze zum Kristallisieren bringen; dann das plötzliche Erstarren einer Schmelze beim Erwärmen und bei bestimmter Temperatur, die einem Umwandlungspunkte der Isomeren entspricht. Solche Vorgänge können häufig bei organischen Substanzen beobachtet werden; von neuen Verbindungen nenne ich Anisalamidoazotoluol und Dianisylketazin.

Für Auffindung und Nachweis krist.-flüssiger Substanzen ist die Unterkühlung der isotropen Schmelze von der grössten Wichtigkeit. Ich

---

[1]) Existenz kristallinischer Flüssigkeiten und flüssiger Kristalle:
physikalisch: O. Lehmann, W. Engelmann. Leipzig 1904;
physikalisch-chemisch: R. Schenck. W. Engelmann. Leipzig 1905.
chemisch: D. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 803 (1906).

[2]) Lieb. Ann. **159**, 377 (1871).

[3]) „Kristallanalyse" (1891); „Molekularphysik" (1888 u. 1889).

beobachte bei starker Vergrösserung kleine Tropfen, die beim Abkühlen je nach Lage und Grösse einen verschiedenen Grad von Unterkühlung erleiden; man findet so z. B. beim Anisalamidobenzoesäureäthylester eine krist. flüssige Phase, die sonst nicht zu sehen ist. O. Lehmann schmilzt die zu prüfende Substanz mit Zucker zusammen; wir konnten nach diesem Verfahren eine kristallinisch flüssige Phase an Tröpfchen des *p*-Azobenzoesäureäthylesters nachweisen.

### Doppeltes Schmelzen und Kristallisieren beruhen nicht auf Tautomerie.

Dieses Resultat ergibt sich aus meinen Versuchen mit Gewissheit. Denn überall da, wo Tautomerie möglich ist, fehlt die krist.-flüssige Phase, also bei *p*-Oxyazo- und *p*-Oxyazoxyverbindungen, bei *p*-Oxyazinen, Oxyarylidenaminen und Oxyzimtsäuren. Anderseits tritt die kristallinische Flüssigkeit auf, sobald man in denselben Substanzen den tautomeren Wasserstoff durch Alkylierung und Acylierung festlegt. Ohne Einfluss ist die Methylierung, bzw. Beseitigung des tautomeren Wasserstoffs im Anisaldazin. Ich fand, dass die Ketazine aus *p*-Acetylanisol und Acetylphenetol ebenso doppeltschmelzend sind wie Anisaldazin:

Vergleich von: $-CH{=}N-N{=}CH-$

mit: $-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}N-N{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-$

Bei der Esterifizierung von Carbonsäuren haben sich alle denkbaren Fälle eingestellt: Verschwinden der krist.-flüssigen Phase bei Methoxyzimtsäure und Anisalamidobenzoesäure, Verbleib derselben bei Anisalamidozimtsäure, Bildung bei Azoxyzimtsäuren. Obgleich die energiereichen Gruppen $C:C$, $C:N$, $N{=}N$ und der aromatische Charakter der Substanzen wesentlich sind für die Existenz der krist.-flüssigen Phase, so wirkt doch Phenyl und sogar auch Methoxyphenyl zuweilen entgegengesetzt:

| Einfach schmelzend: | Doppelt schmelzend: |
|---|---|
| α-Phenyl-Methoxyzimtsäure | Methoxyzimtsäure<br>α-Methyl-Methoxyzimtsäure |
| Benzoylanisolazin<br>Dianisylketazin | Acetylanisolazin |
| Anisalamidophenolbenzoat | Anisalamidophenolacetat |

Trotz der Begrenzung der konstitutiv günstigen Faktoren habe ich im Verlauf eines Sommers 26 neue krist.-flüssige Substanzen aufgefunden. Die Entdeckung einer weit grössern Zahl steht zu erwarten, denn auf Grund der von mir ermittelten Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und dem Auftreten der krist.-flüssigen Phase[1]) ist man in der Lage, eine fast unbeschränkte Zahl von krist.-flüssigen Substanzen synthetisch darzustellen. Allein unter den Azokörpern dürften sich bei Einführung von Oxalkyl und Oxacyl oder von Carbonyl und dem sehr wirksamen Rest des Akrylsäureesters in Parastellung mehr als hundert krist.-flüssige Substanzen vorfinden. Hierzu kommen dann die Azoxykörper, die Ketazine, die ungesättigten Azo- und Azoxyketone, die Arylidenamine usw. Bei allen diesen Körperklassen ist der Aggregatzustand abhängig von der chemischen Konstitution.

### Dunkel-anisotrope und hell-anisotrope Flüssigkeiten.

Eine merkwürdige Erscheinung tritt bei dem Anisal-*p*-aminoacetophenon auf. Aus der isotropen Schmelze bilden sich bei Abwesenheit fester Kristalle zwischen gekreuzten Nikols dunkel aussehende Kristalltropfen (Abbildung 1), welche von der bei *p*-Azoxyphenoläthern u. a. durch die Untersuchungen von O. Lehmann wohl bekannten hellen Tropfen verschieden sind. Beim Abkühlen wachsen die dunkeln Tropfen nicht zu einer hellen krist.-flüssigen Masse aus, sondern sie gehen in eine trübe, doppeltbrechende, leicht flüssige Masse über, die von einem hell leuchtenden Rand umsäumt ist. Die Doppelbrechung wird besonders an den schönen Interferenzfarben kenntlich, welche an einem keilförmigen Tropfen unter schräg liegendem Deckgläschen zwischen gekreuzten Nikols auftreten. Bei Betrachtung unter horizontalem Deckgläschen ist der Tropfen zwischen gekreuzten Nikols in der Mitte völlig dunkel, wie isotrop aussehend (Abbildung 2), wird aber zum Unterschied von der ursprünglichen isotropen Flüssigkeit bei gelindem Druck mit der Präpariernadel hell aufleuchtend und farbig. Staubteilchen und Luftblasen sind hell umrändert.

Etwas anders als beim Anisalaminoacetophenon sieht die dunkelanisotrope Flüssigkeit beim Anisalaminoazotoluol wohl deswegen aus, weil sie hier in der isotropen Schmelze teilweise löslich ist. Der Übergang vom Isotropen zum Anisotropen wird dadurch unscharf, ähnlich wie bei dem von Lehmann untersuchten Cholesterincaprinat. Erhitzt man Anisalaminoazotoluol zum Schmelzen und kühlt unter dem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 803 (1906).

Gebläse rasch bis auf Zimmertemperatur ab, so kann man die Kristallisation der festen Phase zum Stillstand bringen und erkennt nun zwischen gekreuzten Nikols die dunkel anisotrope Schmelze. Beim Aufdrücken leuchtet diese (nur diese, nicht die isotrope Schmelze) stark auf, und regenbogenfarbige Wellen verbreiten sich in der zähflüssigen, rotorangen Schmelze. An einigen Stellen werden netzförmige oder rundliche Gebilde sichtbar, die beim Versuch, sie im Bogenlicht zu photographieren, unter der Wirkung der Wärmestrahlen rasch verschwinden[1]). Ohne Unterkühlung erstarrt die isotrope Schmelze bei Anisalaminoacetophenon und Anisalaminoazotoluol[2]) direkt zur krist. festen Masse, zuweilen unter eigenartigen Wachstumserscheinungen. Eine dunkelanisotrope, von der isotropen getrennte Phase bildet Dianisalphenylendiamin bei höherer Temperatur.

**Dreifaches Schmelzen, bzw. Kristallisieren:**
**Substanzen mit einer festen Phase und drei flüssigen Phasen.**

Beim Anisalaminoacetophenon beobachtet man, dass die dunkelanisotrope Flüssigkeit, bevor sie völlig erstarrt, in eine hell-anisotrope Flüssigkeit übergeht. Für die Unterscheidung der beiden kristallinischen Flüssigkeiten ist aber von Wichtigkeit, dass drei weitere Substanzen von mir aufgefunden wurden, bei denen die dunkel-anisotrope und die hell-anisotrope Flüssigkeit, beide scharf getrennt nacheinander auftreten und zu beobachten sind, wenn man die isotrope Schmelze abkühlt, bzw. den kristallinisch festen Körper schmilzt:

$$\text{krist. fest} \underset{1.}{\rightleftarrows} \text{hell krist. flüssig} \underset{2.}{\rightleftarrows} \text{dunkel krist. flüssig} \underset{3.}{\rightleftarrows} \text{isotrop flüssig.}$$

Diese wunderbaren Substanzen haben also einen dreifachen Schmelzpunkt, bzw. Übergangspunkt: *p*-Azoxybromzimtsäureäthylester, erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumacetat auf das Tetrabromid des Azoxyzimtsäureesters; Anisal-*p*-aminozimtsäureäthylester aus Anisaldehyd und Aminozimtsäureester; *p*-Acetoxyazobenzolakrylsäureester, gewonnen durch Diazotierung von *p*-Aminozimtsäureester, Kuppelung der Diazoverbindung mit Phenol und Acetylierung des Oxyazofarbstoffs. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze dieser Substanzen tritt plötzlich die dunkel-anisotrope Phase in der isotropen auf. Es entsteht eine Grenzschicht (Abbildung 3 und 4) zwi-

[1]) Der Bogenlichtstrahl passierte eine Ferrosulfatlösung.

[2]) Auch Anisalaminoazobenzol und Dianisalaminoacetophenon u. a. (aber nicht die entsprechenden Benzalverbindungen) sind kristallinisch-flüssig.

schen den beiden, unter Deckgläschen und gekreuzten Nikols gleich aussehenden Flüssigkeiten. Auf den Abbildungen ist die dunkel-anisotrope Flüssigkeit ein wenig aufgehellt, da sie noch im Fliessen begriffen. Auch einige grosse, dunkle Kristalltropfen werden sichtbar. Die Verschiedenheit der beiden Flüssigkeiten rechts und links von der Grenzschicht ist an der Aufhellung der dunkel-anisotropen Seite beim Aufdrücken mit der Nadel sofort zu erkennen. Dann bleibt die Schmelze eine Zeitlang während fortschreitenden Erkaltens dunkel-anisotrop, nur der Rand der Schmelze ist hell. Plötzlich erscheint jetzt die hell-anisotrope Phase in prachtvollen, flüssigen Kristallen, Stäbchen, die zu einer strahligen, flüssigen Kristallmasse zusammenwachsen (Abbildung 5). Schliesslich wird die Masse unter abermaliger Formänderung kristallinisch fest. Beim Erhitzen und Schmelzen der erkalteten festen Masse treten die sämtlichen, oben geschilderten Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf.

Auch hier handelt es sich um Eigenschaften, welche den reinen, unzersetzt schmelzenden Substanzen zukommen. Geringe Verunreinigungen bringen die dunkel-anisotrope Flüssigkeit zum Verschwinden.

Falls beim Cholesterincaprinat noch Zweifel bestehen sollten, ob die Deutung der Erscheinungen zutrifft, so ist bei meinen Substanzen der Beweis erbracht, dass es tatsächlich zwei Arten von kristallinischen Flüssigkeiten gibt, und dass eine dreimalige Verwandlung beim Übergang vom festen in den isotropflüssigen und umgekehrt von letzterm in den krist.-festen Zustand erfolgen kann.

Die dunkel-anisotrope Flüssigkeit, welche der erkaltenden, isotropen Schmelze zunächst folgt, steht auch in ihrem optischen Verhalten der isotropen Phase am nächsten, während die hell-anisotrope Flüssigkeit in ihrer Genesis und in ihrem Aussehen dem krist. festen Zustand am ähnlichsten ist.

### Zwei feste und zwei flüssige Phasen.

Nicht minder interessant als die vorbeschriebenen Substanzen ist die Anisal-*p*-aminobenzoesäure. Die Säure verwandelt sich beim Erhitzen in eine zweite krist.-feste Form, deren Kristalle von der ersten gänzlich verschieden sind. Die zweite Form schmilzt dann anisotrop und endlich isotrop. Beim Abkühlen verwandelt sich die zweite krist. feste Form wieder in die erste, falls eine Überhitzung und Zersetzung der Substanz vermieden wird. Wir haben nach vielen Versuchen der

fraktionierten Kristallisation aus Lösungsmitteln mit verschieden dargestellten Präparaten gefunden, dass die Anisalaminobenzoesäure einheitlich ist und jene Eigenschaft stets zeigt, auch dann, wenn die Säure aus der Verseifung des Anisalaminobenzoesäureäthylesters hervorgeht. Die Abbildung 6 zeigt die Säure im krist.-flüssigen Zustand, der zuweilen auch dunkel-anisotrop erscheinen kann.

**Flüssige Kristalle mit geraden Kanten und Winkeln.**

O. Lehmann hat gezeigt, dass die Gestalt der flüssigen Kristalle durch Zusätze von Olivenöl, Kolophonium, Bromnaphtalin u. a. in mannigfacher Weise verändert wird. Aus Azoxybromzimtsäureester, welcher aus dem Tetrabromid des Azoxyzimtsäureesters mit Pyridin oder mit Kaliumacetat in Eisessig entsteht, unzersetzt schmilzt und in besonders grossen flüssigen Kristallen auftritt, erhielt ich mit steigender Menge von Bromnaphtalin zuerst Stäbchen, dann polyedrische Zwillingskristalle, dann Rosetten oder Kreisel, dann Schuppen und endlich Würmer. Sämtliche Formen waren rundlich; die meisten derselben entstanden auch aus den andern Zimtesterderivaten. Ich beobachtete ferner Tropfen, die sich beim Erhitzen allmählich ausdehnten, dann plötzlich kontrahierten, wieder langsam ausdehnten usw. An einer andern Stelle der Schmelze befanden sich kleine Tropfen, welche um einen grossen Tropfen versammelt waren und tanzten, indem sie abwechselnd vom grossen Tropfen angezogen und abgestossen wurden. Doch diese Bewegungsvorgänge, mit Einschluss der sich krümmenden Würmer, sind einstweilen nur Schaustücke, wohl geeignet, die Aufmerksamkeit auf die krist. flüssigen Substanzen zu lenken.

Bei Vorführung der schönen Photographien, welche O. Lehmann von meinem Azoxyzimtsäureester gemacht hat, wurde mir gelegentlich die Frage gestellt: Sind diese puppenförmigen und kreiselartigen Gebilde wirklich „Kristalle"?

Bei Versuchen mit dem bromierten Azoxyzimtsäurester (Bromwasserstoffentziehung mit Pyridin) habe ich nun zufällig die Bedingungen getroffen, unter denen sich wirkliche flüssige Kristalle mit geraden Kanten und scharfen Winkeln aus der isotropen Schmelze bei Zusatz von sehr wenig Bromnaphtalin ausbildeten. Ich beobachtete völlig entwickelte Pyramiden mit vierseitiger, rechteckiger Grundfläche, geraden Kanten und nur wenig abgeplatteter Spitze. Die meisten Pyramiden waren zu Doppelpyramiden vereinigt und an den Grundflächen durchwachsen, und zwar waren alle Einzelheiten dieser kreuzförmigen Durchwachsung an den Kanten und einspringenden Ecken zu verfolgen. Leider

brachte eine minimale Änderung im Bromnaphtalinzusatz und in der Geschwindigkeit der Abkühlung das Bild zum Verschwinden. Ich habe bis jetzt nur Stäbchen und Plättchen mit geraden Kanten und rechten Winkeln auf die photographische Platte bringen können. Die Abbildung 8 lässt besonders gut an den kleinern, scharf ausgebildeten Kristallen erkennen, dass im Wachstum der Kristalle des flüssigen und des festen Aggregatzustandes kein wesentlicher Unterschied besteht. Die Form der grössern Kristalle wird durch die Oberflächenspannung, durch den flüssigen Zustand und durch Zusammentritt mehrerer Kristalle eigenartig abgeändert. O. Lehmann hat dies in so vorzüglicher Weise dargelegt[1]), dass man behaupten könnte, es bestehe eine Übereinstimmung zwischen den früher von Lehmann gegebenen schematischen Zeichnungen und den jetzt zum ersten Male mit geraden Kanten vorliegenden, wirklichen flüssigen Kristallen. Ein Vergleich mit Abbildung 7 zeigt den Unterschied zwischen den gerundeten und den geraden Kristallstäbchen. Beide sind doppelbrechend und haben eine Auslöschung parallel der Hauptwachstumsrichtung, wie auch alle ähnlichen Stäbchen und Nadeln im kristallinisch festen Zustand.

Überraschend ist, dass die chemische Zusammensetzung auf die Gestalt der flüssigen Kristalle von verhältnismässig geringem Einfluss ist. Die flüssigen Kristalle von Azoxybenzoesäureester, -zimtsäureester, -bromzimtsäureester, Anisalaminozimtsäureester u. a. sind einander sehr ähnlich. Demnach ist auch kein Einfluss bei Einführung verschiedener Alkoholradikale, Methyl, Äthyl, Cetyl zu erkennen. Deutlich verschieden sind bis jetzt nur die wegen ihrer geringern Zähigkeit tropfenförmig gebildeten Formen der Phenoläther und die stäbchenförmig wachsenden Kristalle der zähflüssigen Carbonsäureester.

Die beigegebenen photographischen Abbildungen haben eine 215fache Vergrösserung. —

Schliesslich möchte ich meinen wärmsten Dank aussprechen für die Bereitwilligkeit, mit welcher die Firma Carl Zeiss und besonders Herr Dr. Siedentopf mich unterstützt haben und mir die Gelegenheit gaben, in Jena einen ausgezeichneten, nach dem Vorbilde von Lehmanns Kristallisationsmikroskop konstruierten Apparat[2]) mit den Einrichtungen für Momentmikrophotographie zu benutzen.

---

[1]) Flüssige Kristalle, W. Engelmann, Leipzig. 1904.

[2]) H. Siedentopf, Z. f. Elektroch. 1906, 593.

# Über das Verhalten gewisser Stoffe bei ihren kritischen Temperaturen.

Von

**Morris W. Travers** und **Francis L. Usher**[1].

(Mit 3 Figuren im Text.)

E. Mathias, dessen Ansichten über Angelegenheiten des kritischen Zustandes immer als schwerwiegend anzusehen sind, gab jüngst ein Buch heraus: „Le Point Critique des Corps Purs.“ In diesem Buche diskutiert er ausführlich die verschiedenen Theorien, die aufgestellt wurden, um das unregelmässige Verhalten zu erklären, welches gewisse als rein erachtete Stoffe in der Nähe ihrer kritischen Temperaturen zeigen. Die einfachern Theorien von Andrews und van der Waals tragen diesen Unregelmässigkeiten nicht Rechnung. Sodann lenkt er die Aufmerksamkeit des Lesers auf Versuche gewisser Forscher, die darzutun scheinen, dass die für gewöhnlich als richtig angenommenen Werte der kritischen Konstanten von vielen ganz gewöhnlichen Stoffen mit Fehlern behaftet sind, die entweder davon herrühren, dass die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen den koexistierenden Phasen in der Nähe des kritischen Punktes erforderliche Zeit ungenügend bemessen wurde, oder dass die Temperatur bei der die Trennungsfläche der beiden Phasen verschwindet, von den relativen Massen der beiden Phasen bei der Temperatur, wo die Erscheinung statthat, nicht unabhängig ist.

Nach J. Traube enthalten Stoffe verschiedene Arten von Aggregaten, die er „gasogene“ und „liquidogene“ Molekeln nennt. Hieraus folgt, dass, wenn beim Gleichgewicht in der dampfförmigen, bzw. flüssigen Phase eine bestimmte Konzentration dieser Molekeln bestehen muss, nach jeder Änderung der äussern Bedingungen eine gewisse Zeit verfliessen müsste, bevor das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen sich einstellen kann, es sei denn, die Association und Dissociation erfolgt momentan.

---

[1]) Nach der Publikation der Royal Society aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

P. de Heens Theorie geht weiter und zeigt unter der Annahme des Vorhandenseins solcher Komplexe, dass die Konzentration dieser in den beiden Phasen nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch eine solche der relativen Massen der beiden Phasen sein kann, oder in andern Worten, eine Funktion des mittlern spezifischen Volumens des zu untersuchenden Systems. Hiernach wäre ein aus einem offenbar einfachen Stoffe bestehendes System im allereinfachsten Falle bivariant und nicht, wie man jetzt gewöhnlich annimmt, univariant.

Diese letztere Theorie vermag natürlich den Zustand des wahren sowohl, wie den des falschen Gleichgewichtes darzustellen, und für diese letztere Annahme sprechen einige Gründe. Brereton Baker hat gezeigt, dass Association und Dissociation durch die Gegenwart minimaler Spuren gewisser fremder Stoffe beschleunigt und verzögert werden. Die Dissociation von Merkurochlorid, $Hg_2Cl_2$ z. B. zu $2HgCl$ findet in Abwesenheit von Wasserdampf so langsam statt, dass die Dampfdichte des trockenen Stoffes ziemlich genau zweimal so gross ist, wie die von nicht so sorgfältig getrocknetem Chlorid. Es folgt hieraus, dass zwei solche verschiedene Proben von Merkurochlorid bei ein und derselben Temperatur verschiedene Dampfdrucke haben, und dass, wenn die Dissociation sehr langsam vor sich ging, die entstehenden Zwischengemische bivariante Systeme darstellen.

Der Fall, wo die Dissociationsgeschwindigkeit nahezu Null ist, entspricht dem in de Heens Theorie enthaltenen; Traubes Ansicht bringt eigentlich kein neues Prinzip. Ob jedoch eine von diesen Anschauungen durch den Versuch zu verwirklichen ist, dieser Frage wollen wir uns nun zuwenden.

Die Schlussfolgerungen, die man aus den diesen Theorien zugrunde liegenden versuchsmässigen Arbeiten gezogen hat, haben eine Unterscheidung entstehen lassen zwischen der Temperatur, bei der die Trennungsfläche der beiden Phasen verschwindet — die man als Cagniard-Latoursche Temperatur bezeichnet —, und derjenigen, bei der die Stoffdichten in den verschiedenen Teilen des Rohres, in denen sich vorher die verschiedenen Phasen befanden, gleich werden; diese nennt man, z. B. im Falle der Gemische, die kritische Temperatur. Dass die erstere eine Funktion der relativen Massen der im Augenblicke des Verschwindens der Trennungsfläche koexistierenden Phasen ist, das ist die erste Konsequenz der de Heenschen Theorie, und dass die Ergebnisse merklich durch einen Zeitfaktor beeinflusst werden, das folgt aus der Theorie von Traube. Wir finden jedoch, dass die Ergebnisse unserer Versuche in keiner Weise diesen Schluss bestätigen, sondern

ganz im Gegenteil zugunsten S. Youngs und anderer, die diese Theorie bekämpften, sprechen. Wir haben die zweite Konsequenz der Theorie, dass nämlich die Dichten der beiden Phasen bei der Cagniard Latourschen Temperatur nicht gleich werden sollen, überhaupt nicht untersucht. Jedoch kommt es uns mehr als wahrscheinlich vor, dass nach dem Falle der ersten Konsequenz die zweite ihr folgen wird: unter der grossen Menge von Versuchmaterial, das ihr widerspricht, ist wohl in dieser Hinsicht nichts zwingender, als Ramsays einfache Demonstration der Dichtengleichheit zweier Phasen bei der Cagniard-Latourschen Temperatur[1]).

Es lohnt die Mühe, einige von den Versuchsergebnissen anzuführen, auf die de Heens und Traubes Anschauungen sich gründen. In Mathias' Buch finden sich die Resultate von Batelli, Zambiasi, Galitzine und andern angegeben, doch mögen uns hier nur die des erstgenannten als Beispiel dienen. Sie sind im folgenden aufgeführt:

| Stoff | Datum | Mittleres spezif. Gewicht des Stoffs im Rohr | Mittelwert der *Cagniard-Latour*schen Temperatur |
|---|---|---|---|
| Alkohol | 1891 | 0·3195 | 236·59° |
| | | 0·3448 | 237·26 |
| | | 0·3888 | 235·94 |
| | | 0·3893 | 235·67 |
| | 1892 | 0·3439 | 237·02 |
| | | 0·4000 | 236·43 |
| Äther | 1891 | 0·2409 | 193·60 |
| | | 0·2767 | 193·44 |
| | | 0·2889 | 193·17 |
| | | 0·3043 | 193·01 |
| | 1892 | 0·2520 | 192·63 |
| | | 0·3192 | 192·12 |

Man wird sofort bemerken, dass die Ergebnisse nicht gerade gute Übereinstimmung untereinander aufzuweisen haben. Es ist eine bekannte Erfahrung, dass es seine Schwierigkeiten hat, reinen, trockenen Alkohol darzustellen, und dass man die letzten Spuren Alkohol nur durch sehr lange fortgesetztes Waschen mit Wasser aus Äther entfernen kann. Unsere ersten Versuche mit Äther, der nur einige Male mit Wasser gewaschen war, führten zu ganz ähnlichen Ergebnissen, wie Batelli sie erhalten hat.

Es ist jedoch noch eine andere interessante Erscheinung in Zusammenhang mit den andern beim kritischen Punkte zu beobachtenden bekannt geworden. Altschul[2]) war wohl der erste, der es beobachtete, dass bei den meisten Flüssigkeiten bei der kritischen Temperatur

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 486 (1894).

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 578 (1893).

(Cagniard-Latourschen Temperatur) an der Stelle des Rohrs, wo die Trennungsfläche verschwindet, ein opalisierendes Band erscheint. Seine Beschreibung der Erscheinung ist etwas unklar, und weder nach seiner, noch nach Wesendonks[1]) Beschreibung vermochten wir uns eine Vorstellung der Erscheinung zu machen.

Da diese besondere Erscheinung uns weiterer Untersuchung wert und bedürftig vorkam, und trotz vieler Behauptungen des Gegenteils ein Zweifel zu bestehen schien, ob die einfachen Theorien von Andrews und van der Waals wirklich den bei der kritischen Temperatur vor sich gehenden Veränderungen in ausreichendem Masse Rechnung trügen, so entschlossen wir uns zur Ausführung der Versuche, die sich später in dieser Abhandlung beschrieben finden. Es genügt, im voraus festzustellen, dass zur Ausführung der Beobachtungen verhältnismässig grosse Flüssigkeitsmassen benutzt wurden, die in dünnwandige Glasrohre eingeschlossen waren, und dass besondere Vorsichtsmassregeln getroffen wurden, sie rein zu bekommen und ohne Verunreinigung in die Versuchsrohre einzuführen. Ferner waren besondere Anordnungen vorgesehen, eine sehr konstante Temperatur zu erhalten, die man sehr langsam bis zum kritischen Punkte steigen lassen konnte.

### Die Erscheinungen, die das Verschwinden der Trennungsfläche bei der kritischen Temperatur begleiten.

Es ist zunächst zu beobachten, dass die folgenden Erscheinungen bei einer bestimmten Temperatur statthaben oder in ein und derselben unabänderlicher Reihenfolge über ein bestimmtes Temperaturgebiet verteilt sind, die lediglich von der Natur des zu untersuchenden Stoffes abhängt und durchaus unabhängig von den relativen Massen der koexistierenden Phasen zu sein scheint. Das heisst, wenn wir irgend einen Teil des Vorganges, etwa das Verschwinden der Trennungsfläche betrachten, so finden wir, dass er, — solange die Masse der in dem Rohre enthaltenen Flüssigkeit innerhalb gewisser Grenzen liegt, bei einer Temperatur statthat, die innerhalb der Genauigkeitsgrenze unserer Versuche konstant ist; bei unsern Versuchen innerhalb 0·05° genau.

Wenn wir in einem Glasrohr wechselnde Mengen einer reinen Flüssigkeit erhitzen, so beobachten wir, sobald wir uns der Temperatur, bei der die Trennungsfläche verschwindet, nähern, dass die eine oder andere der folgenden Veränderungen vor sich geht:

a. Die Flüssigkeit ist vollständig verdampft, bevor die kritische Temperatur erreicht ist; in diesem Falle ist zu wenig Flüssigkeit im Rohr.

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 262 (1894).

b. Die Trennungsfläche wandert zum untern Ende des Rohres herab und verschwindet bei der kritischen Temperatur kurz über ihm.

c. Während des letzten kleinen Temperaturintervalls bleibt die Trennungsfläche konstant, sie steigt weder, noch sinkt sie, und bei der kritischen Temperatur verschwindet sie etwa in der Mitte des Rohres.

d. Die Trennungsfläche steigt und verschwindet bei der kritischen Temperatur in der Nähe des obern Endes des Rohres.

e. Die Flüssigkeit erfüllt das Rohr, bevor noch die wirkliche kritische Temperatur erreicht ist; wenn man nun die Temperatur noch steigert, wird aller Voraussicht nach das Rohr zerspringen; in diesem Falle ist zuviel Flüssigkeit im Rohre.

Wenn man die unter b., c. und d. beschriebenen Bedingungen in Rohren von ziemlich grossem Durchmesser herstellt (bei unsern Versuchen etwa 1 cm im Durchmesser und etwa 20 cm lang) und die Temperatur so langsam steigen lässt, dass die beiden Phasen ohne Sieden der flüssigen Phase ins Gleichgewicht kommen, so kann man die folgenden Erscheinungen beobachten:

Wenn im Falle b. die Temperatur fast diejenige erreicht hat, bei der die Grenzfläche verschwindet, so wird der unter dieser gelegene Raum opalisierend, d. h. erscheint im durchfallenden Lichte bräunlich, im auffallenden Lichte weisslich. Die Erscheinung ist nicht unähnlich derjenigen, welche durch die Einwirkung oxydierender Agenzien in Lösungen von Schwefelwasserstoff hervorgebracht wird. Je näher dem untern Ende des Rohres die Trennungsfläche liegt, um so intensiver ist die Opaleszenz. Solange die Grenzfläche noch sichtbar ist, beschränkt die Erscheinung sich auf den Raum unterhalb von ihr; und wenngleich sie in diesem Raume ziemlich gleichförmig verteilt ist, pflegt sie doch gerade unter der Oberfläche ein wenig intensiver aufzutreten. Wenn die Trennungsfläche verschwunden ist, so wird die obere Grenze der Erscheinung weniger scharf, ja, wenn man ihr genügend Zeit dazu lässt, diffundiert sie durch das ganze Rohr. Das gleiche kann man durch Umrühren des Rohrinhalts mittels eines eisernen, durch einen ausserhalb des Rohres befindlichen Magneten betätigten Rührers bewirken.

Wenn die Trennungsfläche verschwindet, so beobachtet man im Falle des Schwefeldioxyds deutlich eine optische Diskontinuität zwischen dem Stoff über und unter der Stelle des Rohres, wo die Grenzfläche gewesen war. Diese Erscheinung scheint einen lediglich vorübergehenden Charakter zu besitzen, denn wenn sie auch ohne Temperaturerhöhung nicht verschwindet, vermag sie jedenfalls sicher bei einer 0·05°

über der Temperatur des Verschwindens der Grenzfläche liegenden Temperatur nicht mehr aufzutreten. Das Opalisieren scheint über ein begrenztes Temperaturgebiet hin aufzutreten. Beim Schwefeldioxyd setzt es 0·1° unterhalb der Temperatur des Verschwindens der Grenzfläche ein, erreicht 0·05° oberhalb derselben ein Maximum und ist bei einer um 0·1° höher liegenden Temperatur wieder vollständig verschwunden. Bei Äther dauert die Erscheinung über 2° hin an.

Die unter d. enthaltenen Versuchsbedingungen lassen die gegenseitige Stellung der Erscheinungen im Rohr sich gerade umkehren. Das Opalisieren tritt oberhalb der Grenzfläche auf, und seine Intensität nimmt gleichsinnig mit dem Verschwinden der letztern nach dem Ende des Rohres hin zu.

Wenn während des Erhitzens des Rohres über das letzte kleine Temperaturgebiet vor dem Verschwinden der Grenzfläche diese letztere unbeweglich zu bleiben scheint, so erscheint das Rohr in seiner ganzen Länge schwach und gleichmässig opalisierend. Dies entspricht den Bedingungen c. Wie bereits festgestellt wurde, lässt sich das gleiche durch Umrühren des Rohrinhaltes in dem Augenblick, wo das Opalisieren über und unter der Grenzfläche auftritt, oder wenn es gerade verschwunden ist, erzielen.

Die Bedingungen b. und d. lassen sich in der folgenden Weise reproduzieren: Wenn man bei Versuchsbedingungen, die dem Fall c. entsprechen, mit der Temperatur in das Gebiet gekommen ist, wo das Opalisieren erkennbar wird, und jetzt das Volumen des Raumes, in dem der Stoff enthalten ist, vergrössert oder verkleinert, und zwar so langsam, dass die Temperatur nicht merklich steigt oder sinkt, so wird das Opalisieren unter oder über der Grenzfläche oder dem Punkt, bei dem diese verschwand, auftreten, und die Intensität wird dem eingenommenen Raume entsprechen.

Es wurde bei einigen Versuchen, die unter b. oder d. gehören, beobachtet, dass das Opalisieren bei seinem ersten Auftreten am intensivsten unmittelbar unter oder über der Grenzfläche war. Diese Erscheinung war nur vorübergehender Natur, und es hatte den Anschein, als ob der Stoff, der das Opalisieren auftreten liess, durch Konvektion oder Diffusion geschwind über die ganze Phase verteilt wurde, in der er entstanden war.

### Diskussion dieser Ergebnisse.

In erster Linie scheinen unsere Versuche zu besagen, dass Flüssigkeit-Dampfsysteme mit einem Bestandteil in der Nähe des kritischen Punktes

univariant sind, ganz wie die einfache Theorie es verlangt. Wenn überhaupt komplexe Molekeln verschiedener Grösse bestehen, muss das Gleichgewicht zwischen ihnen und den einfachen Molekülen so schnell sich einstellen, dass sie de Heens Theorie verneinen und Traubes Theorie unnötig machen. Wir gehen nun zu der Erscheinung des Opalisierens über:

Die Beobachtungen von Altschul und Wesendonck[1]) erstreckte sich lediglich darauf, das Entstehen einer opalisierenden Bande an der Stelle, wo die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwand, beim kritischen Punkte festzustellen, und ihre Beschreibungen sind durchdrungen von dem Eindruck, dass die Erscheinung viel einfacher ist, als es nach unsern Versuchen der Fall zu sein scheint. Bakkers[2]) Erklärung, dass sie durch ein Dickerwerden der Grenzflächenschicht bei der Annäherung an den kritischen Punkt entsteht, gründet sich auf ihre Arbeiten.

Es sei noch ausgesprochen, dass es bei Rohren von geringer lichter Weite den Anschein haben kann, als ob der im letzten Absatz des vorigen Abschnittes beschriebenen Erscheinung eine hervorragende Bedeutung zukomme, dass ein opalisierendes Band die Grenzfläche ersetze.

Wenn man nun diese Tatsachen so insgesamt betrachtet, kommt man zu dem Schlusse, dass eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Systemen, mit denen wir uns befassten, und den kolloidalen oder sogenannten „Pseudolösungen" bestehe. Die Existenz von molekularen Komplexen schien keine lebensfähige Hypothese darzustellen, wofür die Gründe bereits aufgestellt wurden; doch schienen die optischen Erscheinungen auf das Vorhandensein nicht-molekularer Aggregate hinzuweisen. Es wird jedoch zweckmässig sein, bevor wir weiter gehen, auf gewisse Anschauungen über die Konstitution kolloidaler Lösungen einzugehen, die von Donnan[3]) ausgesprochen wurden, und auf einen seiner Vorschläge in Hinsicht auf diese Theorie zur Erklärung des Auftretens Opaleszenz bei der kritischen Temperatur einzugehen.

Donnan tritt lebhaft für die Anschauung ein, dass die Eigenschaften der kolloidalen Lösungen irgendwie mit dem Bestehen sehr grosser Molekeln zusammenhängen, und er hält den Zustand, bei dem „eine Phase eines Systems in der andern im Zustande sehr feiner Zerteilung verteilt ist", für eine neue unterschiedliche Phase. Bis hierher befasst er sich natürlich nur mit zweibestandteiligen Systemen, wenn

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **49**, 609 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **46**, 197 (1902).

auch die Natur dieser Aggregate nicht allzu verschieden von denen ist, von welchen wir soeben sprechen.

Im Jahre 1904 aber stellte Donnan der British Association einen Vorschlag zur „Diskussion“ über die Bedingungen, die zum Auftreten solcher Komplexe in einem einbestandteiligen Flüssigkeit-Dampfsystem in der Nähe des kritischen Punktes nötig wären. Er nimmt an, dass bei der kritischen Temperatur die Oberflächenspannung für gewöhnliche Werte des Krümmungsradius Null werde, derselbe aber positiv bleibe für sehr kleine Werte, für die er erst nach Überschreiten der kritischen Temperatur zu Null werde. Hiernach könnten wir annehmen, dass bei nur wenig unterhalb der kritischen liegenden Temperaturen die Oberflächenspannung für sehr kleine Radien grösser ist, als für Krümmungen gewöhnlicher Grössenordnung.

Über ein gewisses Temperaturgebiet hin — so können wir uns vorstellen —, innerhalb dessen die kritische Temperatur liegt, und das nach oben hin durch die Temperatur, bei der die Oberflächenspannung für kleine Radien Null wird, und nach unten nicht scharf begrenzt ist, werden kleine nicht-molekulare Aggregate oder Tropfen von der flüssigen sowohl, wie der dampfförmigen Phase sich unterscheiden und eine stabile Existenz führen. Solchen Aggregaten nun können wir die Erscheinung der Opaleszenz zuschreiben; und das Temperaturgebiet, innerhalb dessen sie zu bestehen vermögen, sowie die Art und Weise ihres Erscheinens und Verschwindens sind mit den genannten Annahmen in Einklang.

Die Art und Weise aber, in der solche Aggregate oder Tropfen sich bilden können, liegt ausserhalb unserer Diskussion; doch vermögen wir immerhin eine Erklärung dafür anzugeben, warum die Erscheinung immer an die Phase, deren Volumen wegen der Bewegung der Grenzfläche abnimmt, gebunden ist oder wenigstens in ihr intensiver auftritt. Da es wesentlich für die Natur solcher Aggregate ist, dass sie nichtmolekular sind, kann man sich auch nicht vorstellen, dass sie von der flüssigen zur dampfförmigen Phase durch den gewöhnlichen Verdampfungsprozess übergehen, indem sie einen Augenblick lang einen Bestandteil der Oberflächenschicht bilden. Ferner setzt das Vorhandensein der Aggregate voraus, dass die Oberflächenspannungen ihrer Oberflächen grösser ist, als die der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf im Rohr, deren Krümmungsradius sehr gross ist. Hiernach würde ein solches Aggregat, wenn es mit der Trennungsfläche in Berührung käme, sich nicht mit dieser vereinen, wie ein kleiner „Tropfen“ von grösserer Oberfläche es unter gewöhnlichen Umständen tun würde. Als Ergebnis

erhalten wir, dass — falls sich eine gewisse Anzahl von Aggregaten in beiden Phasen bilden — sie in ihrer Phase so lange verbleiben müssen, als sie eine konkrete Existenz besitzen, und dass die von ihnen verursachte optische Erscheinung von ihren Dimensionen und der auf die Raumeinheit entfallenden Anzahl abhängen wird.

## Versuchsanordnungen.

### Methodik zum Konstanthalten der Temperatur.

Der von uns benutzte Apparat ist eine Modifikation des von Ramsay und Young[1]) beschriebenen. Das Versuchsrohr war eingeschlossen in einen Dampfmantel, um den weiter zwei äussere Rohre lagen, von denen das eine mit einer Skala versehen war. Das obere Ende des Mantels war mit einem grossen Luftbehälter und einem Manometer, mittels dessen der Druck gemessen werden konnte, verbunden.

Bei den Versuchen mit schwefliger Säure wurde die Temperatur durch Ablesen des Druckes und Aufschlagen in Ramsay und Youngs Tabelle der Dampfdrucke bestimmt. Da diese jedoch über Drucke von 800 mm nicht hinausgeht, so bestimmten wir die den höhern Drucken entsprechenden Temperaturen mittels eines Platinthermometers nach Callendar für das die Konstanten bereits veröffentlicht wurden[2]). Um jedoch jede für die Zukunft mögliche Verwechslung auszuschliessen, seien die folgenden Zahlen gegeben:

| Dampfdruck von Anilin | Temperatur nach dem Platinthermometer |
|---|---|
| 772·2 | 185° |
| 793·4 | 186 |
| 814·8 | 187 |
| 835·9 | 188 |
| 857·6 | 189 |
| 879·8 | 190 |
| 902·0 | 191 |
| 925·0 | 192 |
| 949·0 | 193 |
| 972·9 | 194 |

Eine interessante Bemerkung, die wir machten, ist, dass wir bei Verwendung von Anilin ohne weiteres in der Lage waren, Temperaturen auf fast $^1/_{50}{}^0$ genau zu erhalten und einzustellen, während es sich als ganz unmöglich herausstellte, mit Chinolin — das unter etwa 260 mm Druck siedend eine dem unter 960 mm Druck siedenden Anilin entsprechende Temperatur ergibt — entsprechend gute Ergebnisse zu er-

[1]) Chem. Soc. Journ. **47**, 640 (1885). [2]) Proc. Roy. Soc. **74**, 528 (1905).

zielen. Vermutlich rührte dies von der Tatsache her, dass der Dampfdruck im Apparate gleich der Summe der Dampfdrucke von Chinolin und Quecksilber ist — dieses letztere diente zum Bedecken des Gummistopfens, der die untere Öffnung des Dampfmantels verschliesst — und die Sättigung des Raumes im Apparat mit Quecksilberdampf ungenügend war. Die hiernach sich ergebenden Temperaturänderungen würden also eine Funktion nicht nur des gesamten Sättigungsdruckes des Quecksilberdampfes bei der Versuchstemperatur, sondern auch seines relativen Partialdruckes im Gemische sein.

Zum Schutze gegen Unglücksfälle durch Zerspringen der Versuchsrohre wurde der Apparat in eine würfelförmige Schutzhülle von etwa 1 m Kantenlänge eingeschlossen, die nach hinten zu offen und vorn mit einer durch eine 2 cm dicke Glasplatte verschlossenen Öffnung versehen war. Die zwei oder drei Male, wo Versuchsrohre zersprangen, wurde, wenngleich Dampfmantel und Schutzrohre in Stücke gingen, ein weiterer Schaden so nicht angerichtet.

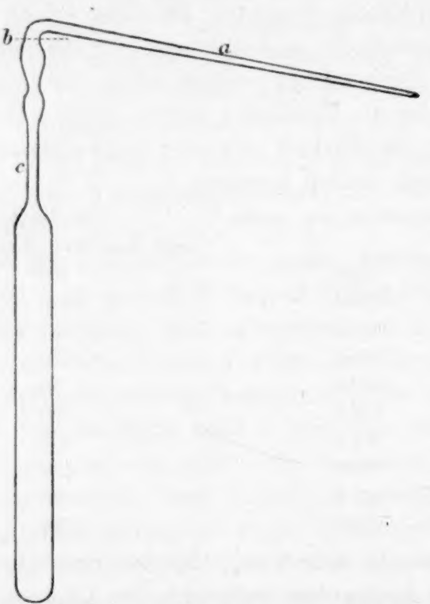



Fig. 1.

## Versuche mit Äther.

### Darstellung von reinem Äther und Füllung der Versuchsrohre.

Der Äther wurde durch einen kontinuierlichen Prozess aus reinem Alkohol dargestellt. Etwa $1^1/_2$ Liter der Flüssigkeit wurden mit Natron-

lauge gewaschen und etwa 25 Male mit dem ungefähr gleichen Volumen frischen Wassers zur Entfernung des Alkohols gewaschen. Es blieb dann wenig mehr als $^1/_2$ Liter Flüssigkeit übrig; diese Menge wurde eine Woche lang mit einem Überschuss von Chlorcalcium in einer Flasche stehen gelassen und dann (nach Schütteln mit verdünntem Natriumamalgam zur Entfernung etwa vorhandener Spuren von Äthylperoxyd) in eine mit einer grossen Menge feinen Kaliumdrahtes angefüllte Flasche umgefüllt. Nach einer weitern Woche wurde die Flüssigkeit abdestilliert. Wenngleich nur die Mittelfraktion verwendet wurde, schien doch die ganze Menge bei einer innerhalb 0·02 bis 0·03° konstanten Temperatur überzugehen.

Die aus Jenenser Hartglas bestehenden Versuchsrohre von 20 cm Länge, 0·8 cm lichter Weite und 1 mm Wandstärke besassen die in Fig. 1 dargestellte Form. Sie wurden zunächst teilweise mit Äther gefüllt, indem die Kapillare *a* in Äther eingetaucht und das Rohr abwechselnd erwärmt und abgekühlt wurde. Sodann wurde das Rohr bei *b* abgeschnitten, das untere Ende in flüssiger Luft abgekühlt und das offene Ende durch einen Gummischlauch mit einer Töplerschen Luftpumpe verbunden. Nun wurde das Rohr völlig ausgepumpt und das Auspumpen so lange fortgesetzt, bis das Festgewordene schmolz. Sobald der Äther frei in die Pumpe abdampfte, wurde das Rohr bei *c* mit einer Gebläseflamme abgeschmolzen.

### Einzelheiten der Versuche mit Äther.

Es wurden bei diesen Versuchen drei Rohre verwendet. Das mittlere spezifische Volumen derselben, d. h. das Volumen des Rohres dividiert durch die in ihm enthaltene Menge Äther, ist unten ausgeführt, wobei die drei Rohre durch die Buchstaben *A*, bzw. *B* und *C* gekennzeichnet sind:

| | ccm auf ein g |
|---|---|
| A. | 4·10 |
| B. | 3·96 |
| C. | 3·56 |

Bei der Normaltemperatur war der Bruchteil des Gesamtvolumens, das die Flüssigkeit in den drei Rohren einnahm:

| | ccm pro g |
|---|---|
| A. | 0·35 |
| B. | 0·37 |
| C. | 0·41 |

Im folgenden sind die Einzelheiten der Versuche angegeben:

| Rohr und Datum | Druck des Anilindampfes | Temperatur nach dem Platinthermometer | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| A. 21/3. | 962·5 mm | 193·57° | Die Temperatur fiel von oberhalb *Tc*; Nebel traten auf und dann Flüssigkeit, die ein Viertel des Rohres erfüllte; das ganze Rohr opalisierend. Das Rohr abgekühlt und wieder erhitzt. |
| | 963·3 mm | 193·60° | Die Temperatur steigt langsam. Der Meniskus fällt. Das ganze Rohr sehr opaleszent, die Flüssigkeit aber mehr als der Dampf. Beim Fallen des Meniskus bleibt die Stelle gerade über ihm opalisierender, als der übrige Teil des Rohres. Rohr abgekühlt und wieder erhitzt. |
| | 963·4 mm | 193·60° | Der Meniskus wird verschwommen; an seine Stelle tritt eine opalisierende Bande. Der Verschwindungspunkt liegt um weniger als ein Viertel der Rohrlänge von dem untern Ende des Rohres entfernt. |
| | 964·3 mm | 193·64° | Der Meniskus völlig verschwunden; Opaleszenz sehr deutlich, aber um den Verschwindungspunkt herum verschwommen. Schliesslich die Opaleszenz durch das ganze Rohr hindurch diffundiert. Die Opaleszenz blieb mindestens zwei Grade über *Tc* bestehen. |
| A. 22/3. | 965·4 mm | 193·70° | Bei dieser Temperatur verschwand der Meniskus vollständig, wie am vorhergehenden Tage bei 193·64°. Das Verhalten des Äthers war bei beiden Versuchen identisch. |
| B. 22/3. | 963·0 mm | 193·59° | Der Meniskus fällt sehr langsam; die Flüssigkeit nimmt etwa zwei Fünftel des Rohres ein. |
| | 963·1 mm | 193·59° | Der Meniskus fällt immer noch langsam. Bei diesem Versuche waren die beobachteten Erscheinungen denen des Falles A. ähnlich, jedoch weniger ausgeprägt. |
| | 963·2 mm | 193·60° | Der Meniskus wird nebelig und verschwindet schliesslich, weniger als zwei Fünftel vom Rohrende entfernt. Dann opalisierte das ganze Rohr, besonders stark aber an dem Punkte, wo der Meniskus verschwand. |
| C. 22/3. | 963·3 mm | 193·60° | Die Flüssigkeit füllt etwa fünf Sechstel des Rohres aus; der Dampf ist viel opalisierender als die Flüssigkeit. Der Meniskus steigt und lässt hinter sich ein opalisierendes Band. |
| | 963·6 mm | 193·62° | Der Meniskus ist ganz in der Nähe des Rohrendes, wird nebelig und verschwindet, wobei das ganze Rohr opalisierend hinterbleibt. |

## Versuche mit Schwefeldioxyd.

### Herstellung des Schwefeldioxyds und Methodik des Füllens der Versuchsrohre.

Der Stoff wurde zunächst einer der im Handel erhältlichen Bomben flüssiger schwefliger Säure entnommen. Ein Teil der Flüssigkeit wurde aus der Bombe abdampfen gelassen und dann eine gewisse Menge der übrigbleibenden Flüssigkeit, etwa 70 ccm, in ein Gefäss *a* (Fig. 2) gebracht, in dem ein Überschuss von Phosphorpentoxyd sich befand, und dann das Ganze in einer Kältemischung abgekühlt. Sodann wurde das Ansatzrohr bei *b* zugeschmolzen, das Gefäss aus der Kältemischung herausgenommen und etwa $^1/_4$ der Flüssigkeit verdampfen gelassen, um alle Luftspuren aus dem Apparate zu entfernen.

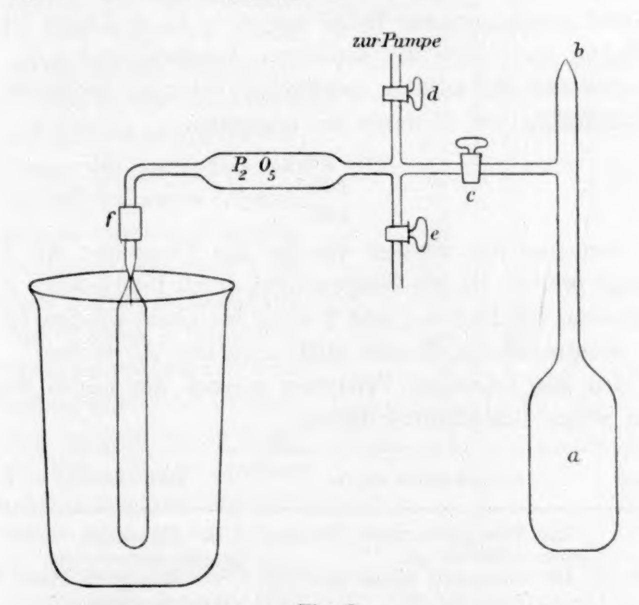



Fig. 2.

Das Versuchsrohr wurde mittels Gummidruckschlauch bei *f* angeschlossen. Wenn es in seiner richtigen Stellung angebracht war, konnte man den ganzen in Fig. 2 zur Linken befindlichen Apparat durch den Glashahn *d* auspumpen, der vorläufig geschlossen blieb, bis der Apparat mit schwefliger Säure „ausgewaschen" und schliesslich mit ihr gefüllt war. Während dieser letzten Manipulation wurde das Versuchsrohr in einer Kältemischung abgekühlt; es wurde mehr schweflige Säure eingeführt, als das Rohr schliesslich enthalten sollte, wonach der Über-

schuss durch die Pumpe entfernt oder durch den Glashahn *e* in die Luft entlassen wurde. Schliesslich wurde das Rohr an der Einschnürung abgeschmolzen, während der Druck in ihm geringer als der Druck der Atmosphäre war.

Es wird auffallen, dass wir keine direkte Sicherheit für die Reinheit der schwefligen Säure haben. Jedoch zeigten sich die Ergebnisse für das kritische Verhalten sukzessiver Fraktionen einer und derselben Flüssigkeitsmenge, dass diese zum mindesten in ihren Eigenschaften identisch sind; und mit fast gleicher Sicherheit können wir den Schluss ziehen, dass sie alle einem und demselben einfachen Stoffe angehören.

**Vorläufige Versuche mit schwefliger Säure.**

Bei der ersten Versuchsreihe, die wir sogleich anführen wollen, wurden zwei zugeschmolzene Rohre von etwa 14 cm Länge (ohne Berücksichtigung der Länge des kapillaren Ansatzes) und 1 cm Durchmesser verwendet. Die mittlern spezifischen Volumina des Stoffes in den beiden Rohren *A*, bzw. *B* waren die folgenden:

| | ccm per g |
|---|---|
| A. | 1·75 |
| B. | 1·67 |

Die Versuchsrohre wurden wie bei den Versuchen mit Äther in Anilindampf erhitzt. Da die Temperaturen durch Interpolation der Versuchsergebnisse von Ramsay und Young berechnet wurden, brauchten auch die entsprechenden Drucke nicht angeführt zu werden.

Bei den nun folgenden Versuchen wurden die beiden Rohre zugleich im selben Dampfmantel erhitzt:

| Temperatur | Bemerkungen zu A. | Bemerkungen zu B. |
|---|---|---|
| 18° | Die Flüssigkeit nimmt 0·34 des Gesamtvolumens ein. | Die Flüssigkeit nimmt 0·40 des Gesamtvolumens ein. |
| 156·85° | Die Flüssigkeit nimmt 0·87 des Gesamtvolumens ein. | Die Flüssigkeit nimmt 0·90 des Gesamtvolumens ein. |

Beim Steigen der Temperatur wurden in *A* die Flüssigkeit und in *B* der Dampf opaleszent, die Oberfläche im erstern stieg, die im letztern fiel. Obwohl man die Temperatur auf jedem beliebigen Punkte sehr konstant halten konnte, war zu beobachten, dass das Gleichgewicht sich nur sehr langsam einstellte, indem einige Minuten verflossen, bis der Meniskus zur Ruhe kam, und die maximale Opaleszenz auftrat.

| | |
|---|---|
| 157·2° | Bei dieser Temperatur wurde die Grenzfläche in beiden Rohren verschwommen und verschwand schliesslich; nach einigen Minuten verschwand auch die Opaleszenz. |

**Zweite Versuchsreihe mit schwefliger Säure.**

Bei diesen Versuchen wurden Anordnungen getroffen, um das Volumen des zu untersuchenden Stoffes verändern zu können, wozu ein Kompressionsapparat diente. Ferner waren Vorrichtungen zum magnetischen Rühren während des Versuches, sowie zum Messen der Temperatur im Innern des Versuchsrohres und im Dampfmantel durch Thermoelemente vorgesehen.

In Fig. 3 ist der Apparat im Durchschnitt gezeichnet. In einen Stahlzylinder *b* war ein Stahlrohr *a* eingeschraubt, das, etwa 950 cm lang, zu einem andern horizontalen Zylinder führte, in dem ein Kolben durch eine Schraube beweglich war, so dass man das zum Teil mit Quecksilber erfüllte innere Volumen des Apparates verändern konnte. Das Versuchsrohr, das etwa 1 cm Durchmesser und 50 cm Länge hatte, war in den Stopfen *c* eingekittet, dessen Schraubverschluss mit einer Lederscheibe gedichtet war. Die Thermoelemente lagen in einem Kapillarrohr aus sehr dünnem Jenenser Hartglas, das in den Schraubstopfen *e* eingekittet war. Die Elemente selber wurden so angeordnet, dass eine Lötstelle sich oben im Versuchsrohr nahe bei der Verjüngung und eine andere im selben Rohr etwa 5 cm weiter unten befand. Der Rührer bestand aus einem Stück weichen Eisendrahtes, der so gebogen war, dass es zwei etwas kleinere Kreise, als der Querschnitt

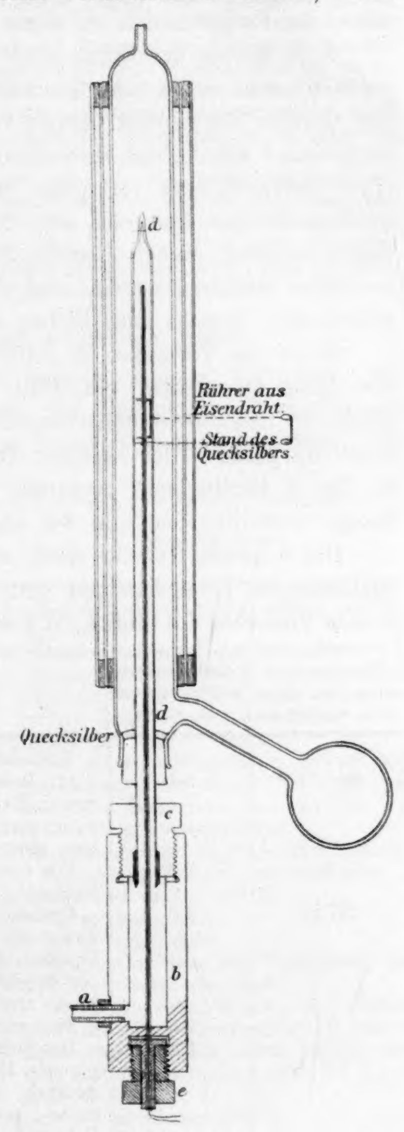



Fig. 3[1]).

[1]) Lötstellen der Thermoelemente am obern Ende des Rohres und in der Höhe des Rührers. Unten hätten vier Zuleitungen gezeichnet sein sollen.

des Rohres, bildete, die durch ein rechtwinklig dazu stehendes, 2 cm langes, gerades Stück verbunden waren. Der Rührer wurde mittels eines starken Elektromagneten betätigt, dessen Pole nahe dem äussern Schutzrohre des Dampfmantels zu liegen kamen.

Zum Messen der Temperaturen mittels der Thermoelemente konnte jedes Element durch eine Quecksilberwippe mit einem andern verbunden werden, das in dem Dampfe von unter normalem Drucke siedenden Brombenzol sich befand, wobei die freien Enden direkt mit den Klemmen eines Galvanometers verbunden wurden. Beobachtungen der Drucke, unter denen das Anilin in dem das Versuchsrohr umgebenden Dampfmantel siedete, wobei ausreichend Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes gegeben wurde, und die bestimmten Barometerablesungen entsprachen, dienten zum Eichen des Instrumentes.

Bevor das Versuchsrohr gefüllt wurde, wurde bis zu einer passenden Höhe Quecksilber eingefüllt, ein glockenartiges Gefäss darübergeschoben und mit Gummischlauch befestigt, und dieses mit einer Kältemischung gefüllt. Der kapillare Teil des Rohres wurde dann mit dem in Fig. 2 abgebildeten Apparate verbunden und gleich die richtige Menge schweflige Säure in der angegebenen Art und Weise eingefüllt.

Die folgende Tabelle stellt eine Zusammenfassung verschiedener unabhängiger Versuchsreihen dar. Die Messungen der mittlern spezifischen Volumina des Stoffes im Versuchsrohre sind nur näherungsweise:

| Temperatur, bei der die Oberfläche verschwand | Mittleres spezifisches Volumen des Stoffes | Bemerkungen |
|---|---|---|
| ? | 2·3 | Wahrscheinlich zu wenig Flüssigkeit im Rohr. |
| 157·24° | 2·1 | (α) Beim Rühren verschwand die Grenzfläche am untern Ende des Rohres. Keine Opaleszenz. (β) Wenn nicht gerührt wurde, optische Verschiedenheit 12 mm vom untern Ende des Rohres. Keine Opaleszenz. |
| ? | 2·05 | Die Grenzfläche verschwand am untern Ende des Rohres. |
| 157·22° | 2·0 | Opaleszenz an der Grenzfläche, 15 mm vom untern Ende des Rohres. Beim Rühren verteilte sich das Opalisieren über das ganze Gebiet, auf das der Rührer einwirkte, und an der obern Grenze dieses Gebietes trat eine optische Verschiedenheit auf. |
| ? | 1·9 | Wie zuvor. |
| ? | 1·8 | Das Volumen wurde reduziert, während die Temperatur 157·2° betrug, das Opalisieren wurde sehr deutlich, und zwar besonders oberhalb der Grenzfläche, seine Intensität nach dem obern Ende des Rohres hin vermindernd. Die Temperatur stieg auf 157·26°, beim Rühren bewegte sich die optische Diskontinuität bis zur obern Grenze des Rührbereiches, und das Opalisieren verteilte sich über dasselbe Gebiet. |
| 157·2° | 1·9 | Das Volumen wurde vergrössert, während die |

| Temperatur, bei der die Oberfläche verschwand | Mittleres spezifisches Volumen des Stoffes | Bemerkungen |
|---|---|---|
| 157·26° | 1·75 | Temperatur 157·2° betrug, das Opalisieren in der Flüssigkeit auftrat und sich von der Grenzfläche nach unten ausbreitete. Während die Temperatur dauernd auf 157·2° und das Volumen konstant erhalten wurde, verbreitete sich das Opalisieren durch das ganze Rohr; nach zwanzig Minuten war es nicht mehr möglich, durch das Rohr hindurch den Fensterrahmen zu erkennen. Rohr abgekühlt und das Volumen vermindert. Beim Erhitzen nahe bis zum kritischen Punkt bewegte die Grenzfläche sich langsam nach oben, und der Raum über ihr wurde opalisierend. Das Temperaturgebiet, über das hin die Opaleszenz sichtbar war, lag zwischen 157·15° und 157·4°, über das ganze Gebiet des untersuchten Volumens hin. |

**Dritte Versuchsreihe mit schwefliger Säure.**

Bei dieser Versuchsreihe wurde derselbe Apparat verwendet, wie in der eben beschriebenen, nur wurde das Thermoelement weggelassen und die Temperaturen direkt aus den Druckablesungen berechnet. Die Ergebnisse sind wie folgt:

| Temperatur | Volumen der Flüssigkeit im Rohr | Mittleres spezifisches Volumen des Stoffes im Rohr | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| 157·0° | — | 2·03 | Keine Opaleszenz; Grenzfläche wandert nach unten. |
| 157·12° | 0·12 | — | Opaleszenz unter der Grenzfläche. |
| 157·3° | — | — | Opaleszenz im untern Teil des Rohrs. Oberfläche verschwindet, doch bleibt eine geringe Diskontinuität erkennbar. |
| Volumen verkleinert; Rohr abgekühlt und wieder erhitzt. | | | |
| 157·13° | 0·68 | 1·69 | Das ganze Rohr opalisiert schwach und gleichmässig; die Oberfläche bleibt bei steigender Temperatur fast stationär. |
| ? | — | — | Oberfläche verschwindet. |
| 157·3° | — | — | Opaleszenz nimmt zu und ist gleichmässig. |
| 157·4° | — | — | Opaleszenz fast ganz verschwunden. |
| Volumen verringert; Rohr abgekühlt und wieder erhitzt. | | | |
| 156·1° | 0·76 | 1·55 | Keine Opaleszenz. |
| 157·07° | 0·79 | — | Keine Opaleszenz. |
| 157·20° | 0·88 | — | Opaleszenz über der Flüssigkeit, an der Grenzfläche sehr stark. |
| 157·3° | — | — | Oberfläche verschwindet, es verbleibt eine schwache Diskontinuität mit starker Opaleszenz über sich. Beim Rühren verteilt sich die Opaleszenz über das ganze Rohr. |
| Volumen verringert; Rohr abgekühlt und wieder erhitzt. | | | |
| 157·0° | 0·95 | 1·46 | Keine Opaleszenz. |
| 157·15° | — | — | Grenzfläche nahe dem obern Ende des Rohres; der kleine Raum über ihr opalisierend. |

# Bücherschau

**Sammlung Göschen. Analytische Chemie** von Dr. J. Hoppe. I. Theorie und Gang der Analyse. 124 S. II. Reaktionen der Metalle und Metalloide. 137 S. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung 1905. Preis je 80 Pf.

Bei der Wahl des Verfassers für diese beiden Bändchen hat die Verlagshandlung keine glückliche Hand gehabt. Die Darstellung lässt erkennen, dass der Verfasser anscheinend die analytische Chemie nach der alten Weise gelernt, nachträglich aber den Wunsch gefühlt hat, sich die neuern Anschauungen anzueignen. So beginnt er mit einer Darstelluug des Materials in alter Weise und lässt darauf ziemlich unvermittelt die neuere (Ionen-)Auffassung folgen, die er aber nur ganz ungenügend sich geläufig gemacht hat. So wimmelt insbesondere die Einleitung von Missverständnissen und Unklarheiten, welche es dem Anfänger auf das äusserste erschweren müssen, die genügende Belehrung über das Wesen der von ihm auszuführenden Reaktionen zu gewinnen. Demgemäss kann der Gebrauch dieser analytischen Chemie in keiner Weise empfohlen werden, und es muss bedauert werden, dass dies wichtige Gebiet in der vielfach so wertvollen Sammlung nicht besser vertreten ist. *W. O.*

---

**Geometrische Kristallographie** von E. Sommerfeldt. X + 139 S. Leipzig, W. Engelmann 1906. Preis M 7.—.

In kurzer, übersichtlicher und ganz moderner Weise finden sich in dieser sehr empfehlenswerten Schrift die Grundsätze der geometrischen Kristallographie, also dieser Wissenschaft mit Verzicht auf ihre physikalische Seite entwickelt. Da die räumliche Mannigfaltigkeit der Kristalle ihre grösste Mannigfaltigkeit ist, erscheinen die geometrischen Beziehungen der physikalischen Eigenschaften als Unterfälle der kristallographischen und lassen sich auf dieser Grundlage leicht verstehen und übersehen.

Das Werk zerfällt in die Abteilungen: Symmetrie der Kristalle; die Kristallformenreihe; mathematische Hilfssätze (Vektorenprodukte und Determinanten); Raumgitter; allgemeine Sätze (Grundgesetz der geometrischen Kristallographie, Gruppentheoretisches, Allgemeines und Kristallberechnung).

Durch die erhebliche formale Abrundung, welche die Kristallographie in ihrer neuern Entwicklung erfahren hat, kann dieser Teil der Wissenschaft in vieler Beziehung als anregend und vorbildlich für die entsprechende Entwicklung anderer Gebiete dienen. Insbesondere dürften sich die hier ausgebildeten Begriffe als fruchtbar für eine künftige Rationalisierung der organischen Chemie erweisen, wenn auch deren Probleme noch um ein gutes Stück verwickelter sich herausstellen werden, als die kristallographischen. Insofern darf das Studium dieses Buches den Jüngern der physikalischen Chemie auch über den unmittelbaren Bedarf an kristallographischen Kenntnissen hinaus warm empfohlen werden.

*W. O.*

---

The **Elements of Physical Chemistry** by J. Livingston R. Morgan. 3d edition, revised and enlarged. XII + 510 S. New-York, J. Wiley & Sons 1905.

Dieses Buch hat sich zweifellos in seinem Vaterlande gut eingeführt und ist in regelmässigen Gebrauch genommen, wie aus den in kurzen Zwischenräumen wiederkehrenden Neuauflagen hervorgeht. Waren in den frühern Ausgaben gelegentlich Unebenheiten und Missverständlichkeiten zu monieren, so sind sie in der vorliegenden so weit entfernt, als der Berichterstatter sie hat erkennen können. Von allen gleichartigen Büchern, deren es ja bereits eine grosse Anzahl in verschiedenen Sprachen gibt, ist das vorliegende zweifellos dasjenige, welches mit der energetischen Auffassung und Darstellung der allgemein-chemischen Verhältnisse am meisten Ernst macht. Die Tatsache seiner regelmässigen Wirkung auf die amerikanische studierende Jugend beweist zum mindesten, dass ein derartiger Vortrag nicht nur möglich, sondern auch erfolgreich ist.

So bleibt nur übrig, dem Buche eine weitere dauernde Wirksamkeit in gleichem Sinne zu wünschen und alle diejenigen, welche sich über die praktische Ausführung des oben erwähnten Darstellungsprinzips unterrichten wollen, das Studium des frisch und anregend geschriebenen Werkes zu empfehlen.

*W. O.*

---

**Zur Erkenntnis der Kolloide.** Über irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie von R. Zsigmondy VI + 184 S. G. Fischer, Jena 1905. Preis M. 4.—.

Trotzdem die Anzeige des vorliegenden Buches spät kommt, wird sie nicht zu spät kommen, um die sehr erhebliche Bedeutung der hier mitgeteilten Tatsachen und Beziehungen zu betonen. Handelt es sich doch um eine eingehende Untersuchung mit neuen Mitteln, welche dem grundlegenden Begriff der Chemie zuteil wird, dem Begriff der Homogenität oder Gleichteiligkeit, durch welchen chemische Individuen von Gemengen unterschieden werden. Durch das vom Verfasser mit Siedentopf zusammen ausgebildete Verfahren, Teilchen sichtbar zu machen, deren Grösse unterhalb der einer Lichtwellenlänge liegt, ist ein grosses, bisher unbekanntes Feld von Tatsachen der Forschung zugänglich gemacht worden, und die Einverleibung dieses neuen Materials in den alten Bestand der Wissenschaft erweist sich als eine höchst schwierige Arbeit, durch welche vielfach an alten, für sicher gehaltenen Grenzen gerührt wird.

Die hier zusammengefassten Arbeiten beziehen sich ganz vorwiegend auf die Lösungen des metallischen Goldes in verschiedenen Lösungsmitteln, meist Wasser, aber auch Glas. Von den vielen Eigentümlichkeiten sei in erster Linie die merkwürdige Eigenbewegung der submikroskopischen Teilchen erwähnt, die an die Brownsche Bewegung erinnert, aber von ihr verschieden ist. Der Berichterstatter muss bekennen, dass er noch nicht absehen kann, wie diese ausser Zweifel stehenden Tatsachen sich ungezwungen mit dem zweiten Hauptsatze werden vereinigen lassen. Hier scheinen Maxwells Dämonen, die man im molekularen Gebiete als ungefährlich ansehen durfte, im Endlichen, ja Sichtbaren ein freies Feld für ihre experimentelle Widerlegung des zweiten Hauptsatzes zu haben.

Es ist nicht tunlich, an dieser Stelle einen Bericht über den Inhalt des Buches zu geben; muss doch ohnedies das fremdartige, darin niedergelegte Tatsachenmaterial in des Autors eigener Darstellung gelesen werden, um eine unwillkürliche Verfälschung durch die Berichterstattung zu vermeiden. *W. O.*

---

**Die physikalischen Institute der Universität Göttingen.** Festschrift, im Anschlusse an die Einweihung der Neubauten am 9. Dezember 1905, herausgegeben von der Göttinger Vereinigung zur Förderung der angewandten Physik und Mathematik. 200 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1906. Preis M. 12.—.

Diese prächtig ausgestattete Schrift ist hochinteressanten und hocherfreulichen Inhalts. Das Interessante liegt darin, dass sich hier die Beschreibung der ersten Einrichtungen findet, welche in unserer Zeit für die Förderung der technischen Wissenschaften an einer deutschen Universität gemacht worden sind, und das Erfreuliche darin, dass der anfänglich heftige Widerstand gegen diese naturgemässe und dem Wohle des Vaterlandes, wie der ganzen Wissenschaft in gleicher Weise förderliche Einrichtung, der von den nächstbeteiligten Kreisen ausging, überwunden und einer regen praktischen Anteilnahme gewichen ist. Besteht doch die „Göttinger Vereinigung“, deren tatkräftigem Eingreifen die ganze, so wertvolle Entwicklung zu danken ist, in sachgemässer Verbindung einerseits aus Gelehrten, welche für die wissenschaftliche Seite sorgen, und anderseits aus hervorragenden Angehörigen der Technik, welche die nötigen, recht erheblichen Mittel bereit stellen, um die guten Gedanken in die Wirklichkeit zu übersetzen.

Der Band enthält ausser dem Berichte über die Einweihungsfeier die Beschreibung der folgenden Institute: das physikalische Hauptinstitut; das Institut für angewandte Elektrizität; das Institut für angewandte Mathematik und Mechanik; das Institut für physikalische Chemie; das Institut für Geophysik. Eine Fülle von baulichen, apparativen, technischen, aber auch geschichtlichen Einzelheiten macht jeden dieser Aufsätze im hohen Masse lesenswert und erhöht unsere Hochachtung für die ungewöhnliche Summe von Energie und Kenntnis, die an dieser Universität wirksam geworden ist.

So viele Männer sich auch vereinigt haben, um das vorliegende Gesamtwerk zu schaffen, einem unter ihnen gebührt doch der erste Preis, denn von ihm rührt nicht nur der Grundgedanke her, sondern er ist auch der Mann, der den schwersten Teil der Arbeit geleistet, der die vorhandenen Trägheits- und auch aktiven Widerstände überwunden und die Maschine zum Laufen gebracht hat. Dieser Mann ist Felix Klein. Nachdem er in der ersten Hälfte seines Lebens sich eine unbezweifelte Stellung unter den ersten Mathematikern seiner Zeit, und zwar auf ihren abstraktesten Gebieten, erworben hatte, fand er für die zweite Hälfte einen neuen, ebenso reichen Inhalt in dieser ganz andersartigen Betätigung, bei der es sich in erster Linie darum handelte, andere Menschen zu beeinflussen. Es bestätigt sich auf diese Weise von neuem die sehr allgemeine Gesetzmässigkeit in der Biologie des Professors, nämlich, dass nach einer an grossen Ergebnissen reichen Tätigkeit beim Forscher mit etwa fünfzig Jahren einer von zwei Fällen einzutreten pflegt. Entweder der Mann ist ganz erschöpft und kann zwar noch allerlei Gutes und Gescheites tun, aber keine Taten mehr verrichten. Oder es sind nur gewisse Teile seines Gehirns durch übermässige Beanspruchung verbraucht; dann kann er durch eine vollständige Änderung seiner Betätigung noch eine zweite Blütezeit erleben. Bei Felix Klein ist der zweite Fall eingetreten, und dazu darf er selbst ebenso beglückwünscht werden, wie die Universität und die Wissenschaft, der diese neuen Erfolge in erster Linie zugute kommen.

*W. O*

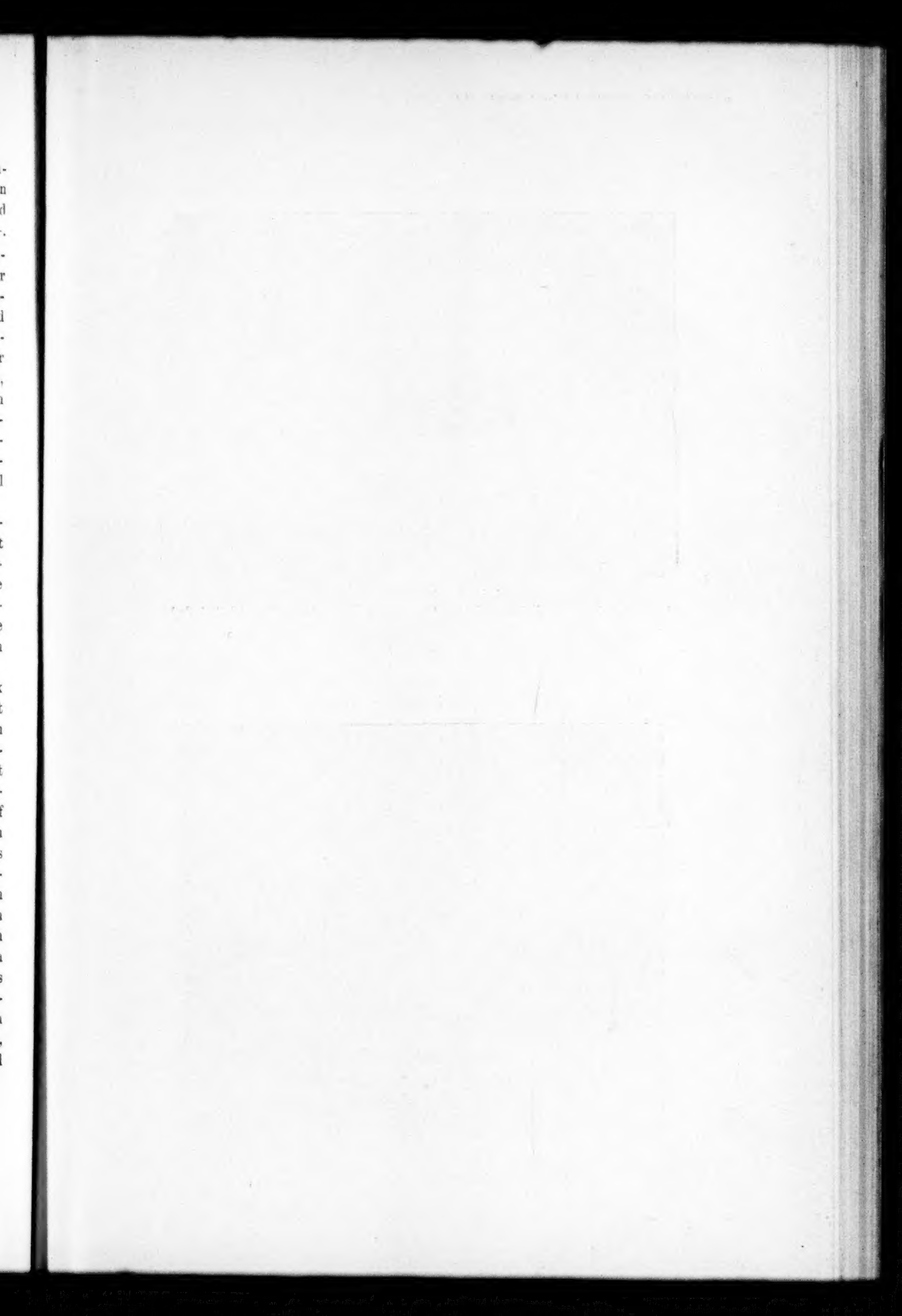
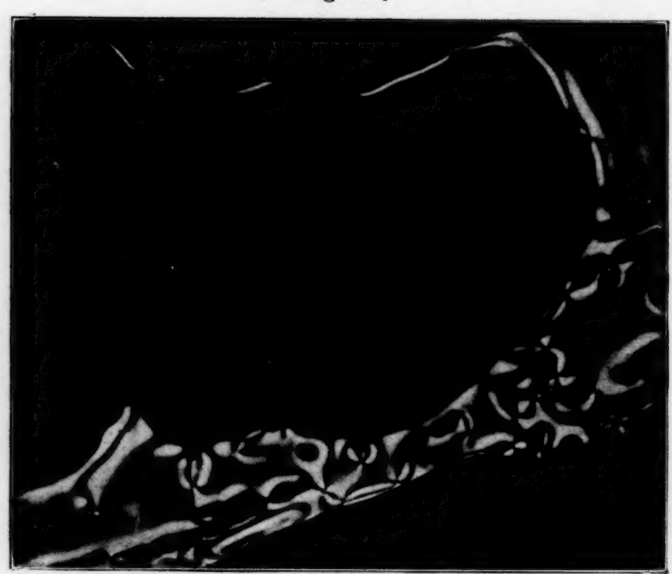


*Fig. 1.*



**Anisalamidoacetophenon.**
**Dunkel anisotrope Flüssigkeit im Moment der Krystallisation (+ Nikols.)**

*Fig. 2.*



**Anisalamidoacetophenon.**
**Dunkel anisotrope Flüssigkeit nach beendeter Krystallisation (+ Nikols.)**

*Verlag von Wilh[...]*

*Fig. 3.*



**Azoxybromzimmts. äthylester.**
**Grenzschicht zwischen isotrop-flüssiger und dunkel anisotrop-flüssiger Schmelze (links) (+ Nikols.)**

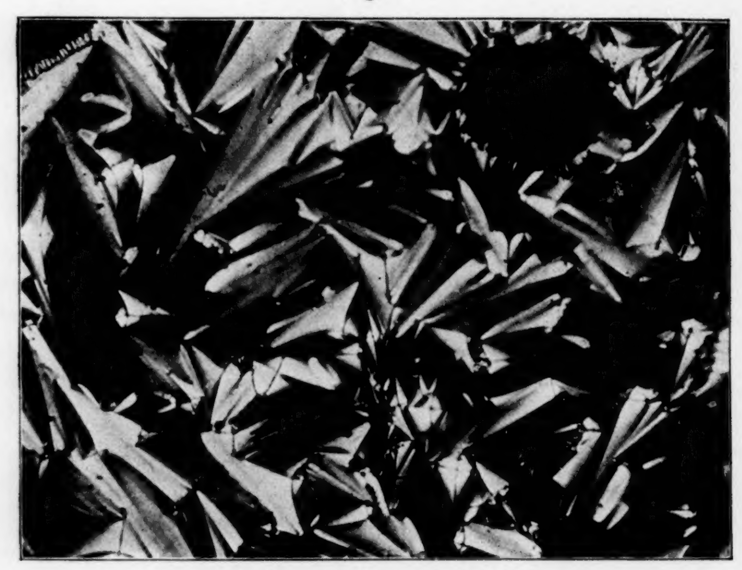
*Fig. 4.*



**Azoxybromzimmts. ester (+ Nikols)**
**Grenze zwischen isotroper Flüssigkeit und dunkel anisotroper Flüssigkeit (rechts.)**

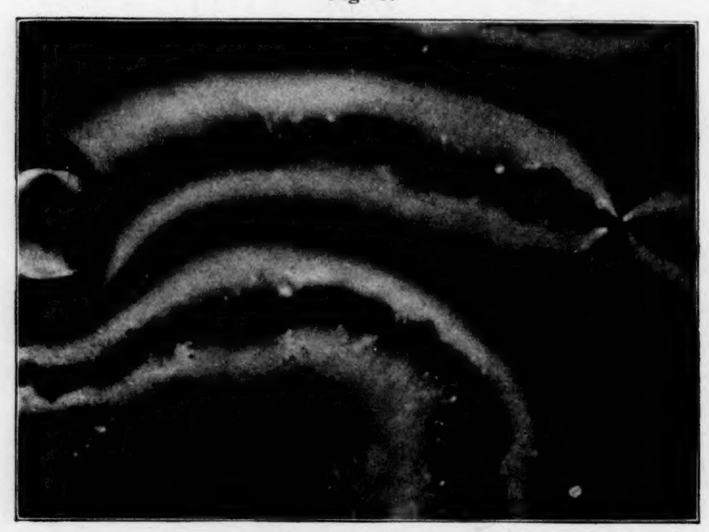
*Wilh... ...nn in Leipzig.*

*Fig. 5.*



Flüssige Krystallmasse (+ Nikols.)

*Fig. 6.*



Anisalaminobenzoësäure. Kryst. flüssige Phase (+ Nikols.)

*Verlag von Wilhel*

*Fig. 7.*



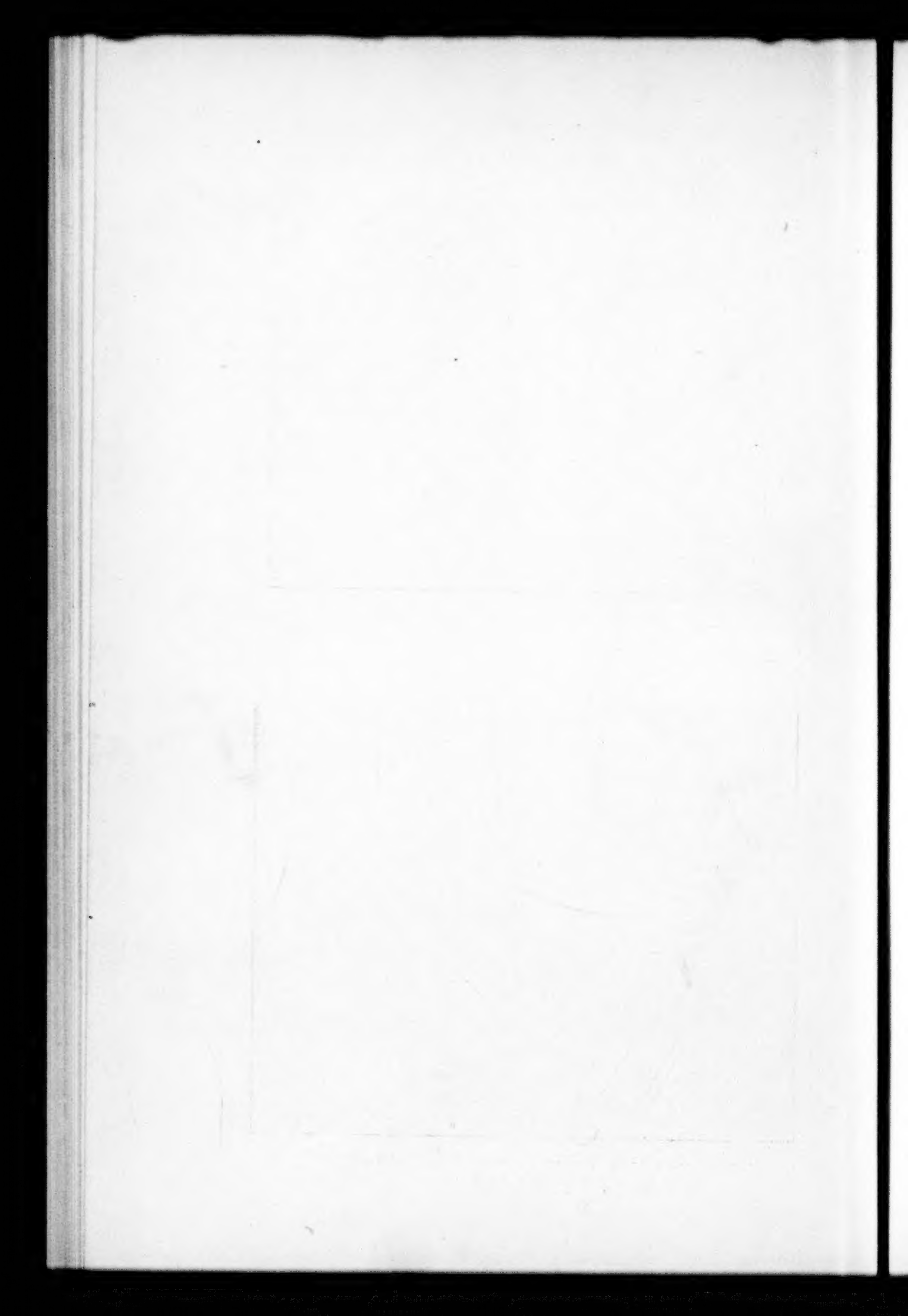
Flüssige Krystalle mit abgerundeten Ecken ( || Nikols.)

*Fig. 8*



Flüssige Krystalle mit geraden Kanten und Winkeln ( || Nikols.)

*Vilhel[illegible]mann in Leipzig.*



# Über die Adsorption in Lösungen[1]).

Von

**Herbert Freundlich.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

## A. Einleitung.

Ohne auf die Geschichte der Adsorption gelöster Stoffe an Oberflächen näher einzugehen — die ältere Literatur findet sich ausführlich in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie (1. Aufl. Band **1**, Seite 778), die neuere in der eben erschienenen ersten Lieferung des Bandes **2**³ der 2. Auflage desselben Werkes —, möchte ich kurz den gegenwärtigen Umfang unserer Kenntnisse von diesem Gegenstand skizzieren. Das Licht, das die neuere Lösungstheorie über so viele vorher dunkle Gebiete verbreitet hatte, weckte die Hoffnung, dass auch die Adsorptionserscheinungen von diesem Standpunkte aus sich würden bequem übersehen lassen. Diese Hoffnung sollte sich nicht ganz erfüllen: die Untersuchungen von Kroeker[2]), Küster[3]), Schmidt[4]), Appleyard und Walker[5]) und Lagergren[6]) brachten nicht den erwarteten Zusammenhang mit der Theorie der festen Lösungen oder der Dissociation.

Auf die experimentell unzuverlässige Arbeit Kroekers braucht nicht näher eingegangen zu werden, zumal da der einzige Punkt, der in ihr von Interesse ist, später besprochen wird.

Küster unternahm die Untersuchung der Adsorption des Äthers durch Kautschuk und des Jods durch Stärke in der Hoffnung, hier Fälle von festen Lösungen vor sich zu haben. Tatsächlich erwiesen sich die Erscheinungen als komplizierter: bei der Adsorption des Äthers

---

[1]) Bezüglich näherer Zahlenangaben u. dergl. muss auf die Leipziger Habilitationsschrift verwiesen werden.

[2]) Dissertation, Berlin 1892.

[3]) Diese Zeitschr. **13**, 445 (1894) und Lieb. Ann. **283**, 360 (1895).

[4]) Diese Zeitschr. **15**, 56 (1894).

[5]) Journ. of the Chem. Soc. **69**, 1334 (1896).

[6]) Bigh. t. K. Svenska Ak. Hand. **24**, 2, Nr. 4 u. 5 (1899).

durch Kautschuk lagert sich wahrscheinlich über einer Löslichkeit, d. h. einer Verteilung nach dem Henryschen Satz, eine Oberflächenwirkung; bei der Adsorption des Jods durch Stärke erwies sich zwischen der Konzentration des Jods in der Lösung und in der Stärke ein Exponentialausdruck als gültig, wie er sich später als charakteristisch für die Adsorption an Oberflächen erweisen sollte.

Den Geltungsbereich des eben erwähnten Exponentialausdrucks und sein unterschiedliches Auftreten neben der Verteilung nach Henry lehrten sehr klar die Versuche Schmidts. Kohle in alkoholischen und benzolischen Lösungen des Jods, in wässeriger Essig-, Oxal- und Bernsteinsäurelösung, Zellulose in wässeriger Pikrinsäurelösung, Seide in wässeriger Eosin- und Malachitgrünlösung gaben keine Henrykonstante, wohl aber liess sich der ebengenannte Exponentialausdruck anwenden; dagegen verteilten sich einige anorganische Salze ($KCl$, $K_2SO_4$ u. a.) zwischen den beiden Phasen eines Kieselsäuregels nach dem Henryschen Satz.

Die Untersuchung Appleyards und Walkers an Seide in wässerigen und alkoholischen Lösungen organischer Säuren bedeutet nicht nur eine Bestätigung jenes Exponentialausdruckes; sie zeigte weiter, dass es sich um gut definierte Gleichgewichtserscheinungen handelte, die sich von beiden Seiten erreichen lassen, und die sich scharf von chemischen Vorgängen (Verhalten von Diphenylamin in Pikrinsäurelösung) unterscheiden. Die Hoffnung der genannten Forscher, dass sich ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Adsorption finden würde, erfüllte sich nicht, wohl aber wurde eine auffallend stärkere Adsorption der aromatischen Säuren — soweit sie keine Sulfogruppe enthielten — vor den aliphatischen beobachtet.

Auch Lagergren scheint eine Beziehung zwischen Dissociation und Adsorption vermutet zu haben; der experimentelle Teil seiner Arbeit lehrt aber nur, dass anorganische Salze überhaupt sehr schwach adsorbiert werden. Von Interesse sind seine theoretischen Überlegungen, die aber erst später erörtert werden können.

Der Wert der Untersuchungen von Lachaud[1]), von Georgievics[2]) und Biltz[3]) liegt vor allem darin, dass sie über die Adsorption

[1]) Compt. rend. **122**, 1328 (1896) und Bull. d. l. soc. chim. d. Paris **15**, 1105 1109 u. 1116 (1896).

[2]) Siehe u. a. Wiener Monatshefte **15**, 705 (1894) und mit E. Löwy zusammen Wiener Monatshefte **16**, 345 (1895).

[3]) Siehe u. a. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2963 (1905) und Diese Zeitschr. **48**, 615 (1904).

hochmolekularer Stoffe Licht verbreiten und so die Brücke schlagen zur Erklärung vieler Vorgänge beim Färben, bei der Wechselwirkung von Toxinen und Antitoxinen usw. Auch hier findet sich der mehrfach erwähnte Exponentialausdruck wieder.

Dieser kurze Überblick lässt erkennen, dass die bisherigen Untersuchungen einesteils besondere Fragen in den Vordergrund schieben, andernteils nicht in vollem Umfang durchgeführt worden sind, weil sich gewisse Erwartungen allgemeiner Natur nicht bestätigten. Es schien deshalb zunächst nötig zu sein, durch weitere Versuche zu begründen, wie weit es sich tatsächlich um Gleichgewichtserscheinungen handele, welche Bedeutung der bisher meist beobachtete Exponentialausdruck habe usw.

## B. Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen wurde als adsorbierender Stoff Kohle gewählt, obwohl von einem chemisch gut definierten Stoff dabei nicht die Rede ist; ausschlaggebend für die Wahl war die praktisch völlige Unlöslichkeit und die ausgesprochene Adsorptionsfähigkeit derselben, ferner die Leichtigkeit, mit der grössere, in sich gleiche Mengen beschafft werden können.

Lösungsmittel und gelöster Stoff wurden in möglichst weitem Umfange variiert. Besonders eingehend wurden die wässerigen Lösungen organischer Säuren untersucht; die genaue Kenntnis, die man von ihrer Dissociation besitzt, ihre verhältnismässig grosse Beständigkeit, ihre bequeme Analysierbarkeit und die Aussicht, Vergleiche mit den Ergebnissen von Appleyard und Walker[1]) ziehen zu können, waren hierfür bestimmend; vor allem aber auch der Umstand, dass sie von Kohle stark adsorbiert werden. Es wurde nicht verkannt, dass die Dissociation und die Möglichkeit einer Oxydation Fehlerquellen bedeuteten; die experimentellen Ergebnisse lassen aber selbst erkennen, wie weit diese in Betracht kommen.

Der Gang der Versuche ergab sich von selbst: abgewogene Kohlenmengen wurden mit abgemessenen Mengen einer Lösung bekannter Konzentration in einem Thermostaten (meist von 25°) geschüttelt, bis ein Gleichgewicht eintrat, und der Gehalt an gelöstem Stoff dann wieder bestimmt. Die Kohle wurde ihrer starken Hygroskopizität wegen gewöhnlich aus mit Gummistopfen verschlossenen Glasröhrchen zurückgewogen. Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt ist, wurden stets in

---

[1]) Loc. cit.

etwa 100 ccm enthaltenden Flaschen 50 ccm der vorgewärmten Lösung zur Kohle gebracht. Die Flaschen hatten eingeschliffene Glasstöpsel und trugen zum Schutz gegen das Thermostatenwasser einen Gummihut. Es zeigte sich später, dass sich das Gleichgewicht so rasch einstellt, dass es völlig ausreicht, wenn man die im Thermostaten befindlichen Flaschen einige Male mit der Hand schüttelt. Hatte sich das Gleichgewicht eingestellt, so wurde das Schütteln unterbrochen und die Flaschen mit gelüfteten Stopfen in den Thermostaten gehängt, damit sich die Kohle absetzte. Beim Herausheben der für die Analyse nötigen Flüssigkeitsmengen trug die Pipette unten ein mit einem Wattebausch gestopftes Glasröhrchen. Dass zunächst einige Kubikzentimeter Flüssigkeit durchgesogen wurden, um etwaige Konzentrationsänderungen durch die Watte zu vermeiden, versteht sich. Titriert wurden verdünnte Säurelösungen mit Barytwasser, konzentrierte mit $CO_2$-freier Natronlauge (Indikator: Phenolphtaleïn), Alkalien mit Salzsäure (Indikator: Methylorange); Chlor- und Bromwasser wurden jodometrisch bestimmt. Zu den meisten Versuchen diente Mercks mit Säuren gereinigte Blutkohle, die ohne weiteres verwendet wurde, da eine nochmalige Reinigung keine Veränderung ihrer Fähigkeit zu adsorbieren mit sich brachte (siehe näheres Seite 419). Die benutzten Präparate waren die reinsten von Merck und Kahlbaum.

### I. Liegt ein Adsorptionsgleichgewicht vor?

Zunächst musste entschieden werden, ob man es tatsächlich mit Gleichgewichten zu tun habe. Die Frage konnte unzweideutig bejaht werden, wie die nachfolgenden Versuche zeigen. Diese wurden folgendermassen angestellt: einmal wurde eine bestimmte Kohlenmenge mit 100 ccm einer Lösung geschüttelt; ein andermal wurde eine gleichgrosse Kohlenmenge erst mit 50 ccm einer doppelt so konzentrierten Lösung ins Gleichgewicht gebracht, dann mit 50 ccm Wasser versetzt und aufs neue bis zum Gleichgewicht geschüttelt. Die in beiden Fällen gefundenen Endkonzentrationen mussten den gleichen Wert haben. Die nachfolgende Tabelle enthält das Ergebnis der Versuche, die alle mit der erwähnten Merckschen Blutkohle angestellt wurden.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist ausserordentlich gross, wie folgende Versuche lehren: 0·871 g Blutkohle wurden mit 50 ccm einer 0·06832 molaren Essigsäurelösung einmal mit der Hand geschüttelt und 20 Minuten absetzen gelassen; es ergab sich eine Gleichgewichtskonzentration von 0·0561 Mol im Liter. Als man nochmals in derselben Weise umschüttelte und ebenso lange absetzen liess, ergab

sich 0·05552 Mol im Liter. Ein Versuch, bei dem gleich 30 Minuten lang geschüttelt wurde, und bei dem die Kohle ebenso lange zum Absetzen brauchte, ergab 0·05582 Mol im Liter. (Hier war die Kohlenmenge etwas anders; aber es wird sich später finden, wie man für jede beliebige Kohlenmenge bei gegebener Gesamtmenge des gelösten Stoffes die Gleichgewichtskonzentration berechnen kann.) Es hatte sich also nach dem ersten Umschütteln das Gleichgewicht praktisch eingestellt.

Tabelle 1.

Wässerige Lösungen.

| Gelöster Stoff | Kohlenmenge (in g) | $c$ (Gleichgewichtskonzentration; Mol im Liter) | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Essigsäure (25°) | 1 | 0·06078 | Mit 100 ccm einer 0·0688 molaren Lösung 20·5 Stunden geschüttelt. |
| " | " | 0·06064 | Mit 50 ccm einer 0·1376 molaren Lösung 21 Stunden geschüttelt, dann mit 50 ccm Wasser verdünnt und 1 Stunde geschüttelt. |
| Brom (0°) | 0·3 | 0·02975 | Mit 100·2 ccm einer 0·05015 molaren Lösung mit der Hand geschüttelt. |
| " | " | 0·02965 | Mit 50·08 ccm einer 0·1003 molaren Lösung geschüttelt. Nach 45 Minuten mit 50·08 ccm Wasser versetzt und wieder mit der Hand geschüttelt. |
| Benzolische Lösungen. | | | |
| Benzoesäure (25°) | 1 | 0·1177 | Mit 100 ccm einer 0·1321 molaren Lösung mit der Hand geschüttelt. |
| " | " | 0·1179 | Mit 50 ccm einer 0·2642 molaren Lösung geschüttelt, nach 2 Stunden mit 50 ccm Benzol versetzt und nochmals geschüttelt. |

Unter diesen Umständen konnte die von Ostwald[1]) beobachtete Erscheinung, dass sich das Gleichgewicht von der andern Seite rascher einstellt, nicht wiedergefunden werden. Wie gross auch diese Geschwindigkeit ist, zeigt folgender Versuch: 1·09 g Blutkohle wurde mit 50 ccm einer 0·1366 molaren Essigsäurelösung 22 Stunden geschüttelt; dann wurden 50 ccm Wasser zugegeben, einmal umgerührt und 20 Minuten absetzen gelassen; es ergab sich eine Endkonzentration von:

0·06159 Mol im Liter, statt:
0·06175 " " "

(wie aus einer andern Kohlenmenge berechnet worden war).

[1]) Stöchiometrie (I. Aufl.), 789.

Die Schnelligkeit, mit der das Adsorptionsgleichgewicht eintritt, gibt einem auch die Mittel in die Hand, die Adsorption von Stoffen zu untersuchen, die an der Kohlenoberfläche chemische Veränderungen erfahren. Diese letztern äussern sich darin, dass auf die erste rasche Abnahme der Konzentration eine weitere langsame Abnahme sich anschliesst, aus deren Verlauf man bequem auf den wahrscheinlichen Anfangswert der Konzentration nach der Adsorption extrapolieren kann.

## II. Der Adsorptionskoeffizient.

So eindeutig sich die Frage nach dem Gleichgewicht beantworten lässt, so unübersichtlich gestaltet sich beim ersten Eindringen der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonzentration und adsorbierter Menge. Es liegt zunächst nahe, eine Analogie zwischen diesen Vorgängen und der Verteilung nach dem Henryschen Satze zu ziehen; man würde demgemäss eine Oberflächenkonzentration des adsorbierten Stoffes als Verhältnis der adsorbierten Menge $x$ zur Oberfläche $\omega$ definieren; da letztere nicht sicher bekannt ist, wird man als proportionale Grösse die Menge des adsorbierenden Stoffes, also die Kohlenmenge $m$, setzen und wird zusehen, ob irgend eine Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonzentration $c$ und der Oberflächenkonzentration $\frac{x}{m}$ gültig ist; dieses Verhältnis $c:\frac{x}{m}$ kann man nach Ostwalds[1]) Vorgang als Adsorptionskoeffizienten bezeichnen.

Dieser ist nun nicht konstant, wie es der Fall sein müsste, wenn ein Verteilungssatz nach Henry gälte, sondern nimmt mit steigender Konzentration in der Lösung ab. Graphisch tritt dies deutlich aus Fig. 1 hervor, wo als Abszisse die Konzentration $c$, als Ordinate die Oberflächenkonzentration $\frac{x}{m}$ aufgetragen ist; zum Vergleich ist die durch den Nullpunkt gehende Gerade gezeichnet, die ein Verhalten nach dem Henryschen Satz verdeutlicht.

Analytisch drückt sich die Beziehung zwischen $c$ und $\frac{x}{m}$ durch den schon in der Einleitung mehrfach erwähnten Exponentialausdruck

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} \tag{1}$$

[1]) Lehrbuch d. allgem. Chem. **2**,[3] (2. Aufl.) **252**.

aus, wo $\beta$ und $p$ von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängige Konstanten sind.

Wie weit sich diese Formel auch bei meinen Versuchen erfüllt, ersieht man aus Fig. 2 und den Tabellen 2—4, wo drei willkürlich herausgegriffene Reihen, die mit Blutkohle bei 25° angestellt wurden, aufgeführt sind. Zur Erläuterung braucht nur bemerkt zu werden: Logarithmiert man Gleichung (1), so erhält man die Gleichung einer Geraden; in der Tat liegen, — wie Fig. 2 zeigt, wo $\lg c$ und $\lg \frac{x}{m}$ als Ordinaten gewählt sind, — die gefundenen Punkte praktisch auf einer geraden Linie; die schwach konkave Neigung zur $\lg c$-Achse hin bei grossen Konzentrationen wird später ihre wahrscheinliche Erklärung finden. Die in den Tabellen 2—4 angegebenen Werte von $\beta$ und $\frac{1}{p}$ wurden aus den logarithmischen Diagrammen durch graphische Interpolation[1]) erhalten.

Tabelle 2.

Essigsäure. $\beta = 2{\cdot}606$ $\frac{1}{p} = 0{\cdot}425$

| $c$ (in Millimolen im ccm) | $\frac{x}{m}$ (in Millimolen pro g) beob. | ber. |
|---|---|---|
| 0·0181 | 0·467 | 0·474 |
| 0·0309 | 0·624 | 0·596 |
| 0·0616 | 0·801 | 0·798 |
| 0·1259 | 1·11 | 1·08 |
| 0·2677 | 1·55 | 1·49 |
| 0·4711 | 2·04 | 1·89 |
| 0·8817 | 2·48 | 2·47 |
| 2·785 | 3·76 | 4·01 |

[1]) Diese wurde folgendermassen ausgeführt: mit dem Transporteur wurden die Richtungen der Verbindungslinien je zweier Punkte bestimmt. Der Tangens des Mittelwertes dieser Winkel ist gleich $\frac{1}{p}$; darauf wurde eine Gerade von dieser Richtung gezogen und die Abstände der gefundenen Punkte von ihr gemessen. Zog man nun in einem Abstand gleich dem Mittelwert dieser Abstände eine Parallele zu der Hilfsgeraden, so ergab der Abstand ihres Schnittpunktes mit der $\lg \frac{x}{m}$-Achse vom Nullpunkt den Wert von $\lg \beta$. Die Werte „$\frac{x}{m}$ berech.“ konnten dann auch graphisch interpoliert werden.

Tabelle 3.

Propionsäure. $\beta = 3{\cdot}463$ $\frac{1}{p} = 0{\cdot}354$

| $c$ (in Millimolen im ccm) | $\frac{x}{m}$ (in Millimolen pro g) beob. | ber. |
|---|---|---|
| 0·0201 | 0·785 | 0·87 |
| 0·0516 | 1·22 | 1·40 |
| 0·1298 | 1·71 | 1·68 |
| 0·2466 | 2·11 | 2·11 |
| 0·6707 | 2·94 | 3·01 |
| 1·580 | 3·78 | 4·07 |

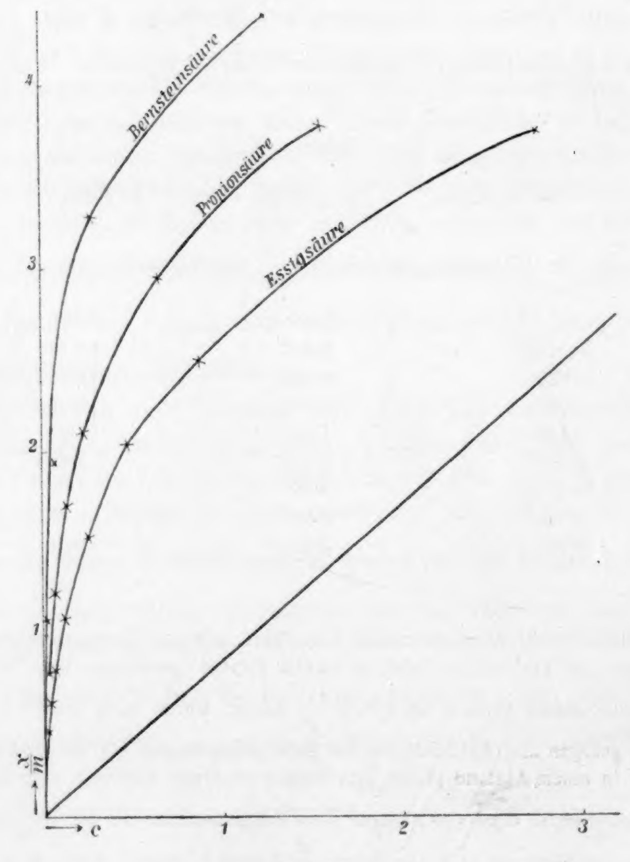



Fig. 1.

Tabelle 4.

Bernsteinsäure. $\beta = 4{\cdot}426$ $\frac{1}{p} = 0{\cdot}274$

| $c$ (in Milliäquivalenten im ccm) | $\frac{x}{m}$ (in Milliäquivalenten pro g) beob. | ber. |
|---|---|---|
| 0·0076 | 1·09 | 1·16 |
| 0·0263 | 1·70 | 1·63 |
| 0·0477 | 1·95 | 1·92 |
| 0·2831 | 3·26 | 3·13 |
| 1·161 | 4·37 | 4·59 |

Fig. 2.

### III. Eine allgemeine Gleichung für die Adsorptionsvorgänge.

Wenn auch der durch Gleichung (1) dargestellte Exponentialausdruck zunächst befriedigend die Beziehungen zwischen adsorbierter Menge und Gleichgewichtskonzentration wiedergibt, so erweist er sich doch als nicht ausreichend, wenn man ihn einer andern Belastungsprobe unterwirft. Seine Unzulänglichkeit tritt zutage, wenn man die Frage aufwirft: wie ändert sich die Gleichgewichtskonzentration bei gegebener Gesamtmenge des gelösten Stoffes?[1] Die Antwort, die Gleichung:

[1] Diese Frage liegt deshalb nahe, weil es bei der Hygroskopizität der Kohle unbequem ist, bei Vergleichsversuchen gleiche Mengen abzuwägen; es ist daher beim Experimentieren ein Bedürfnis, einen Zusammenhang zwischen Kohlenmenge und Gleichgewichtskonzentration zu kennen, um so auch zwei mit verschiedenen Kohlemengen ausgeführte Versuche (unter sonst gleichen Bedingungen) als Vergleichsversuche benutzen zu können.

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}}$$

(wo $a$ die Gesamtmenge des gelösten Stoffes und $v$ das Flüssigkeitsvolumen bedeutet) darauf gibt, ist recht kompliziert. Die Differentialgleichung für die gesuchte Beziehung wird erhalten, wenn man die Gleichung nach $x$ und $m$ partiell differentiiert; es ergibt sich:

$$dx = \frac{x}{m} \frac{p\,(a-x)}{p\,(a-x)+x}\,dm.$$

Dagegen erhält man auf Grund der experimentellen Untersuchung die einfache Formel:

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v}\,dm, \tag{2}$$

wo $\lambda$ eine von der Kohlenmenge unabhängige Grösse ist. Gleichung (2) integriert lautet:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \lambda. \tag{3}$$

In wie weitem Bereich diese Beziehung gültig ist, lehren die nachfolgenden Tabellen:

Tabelle 5.

Adsorbierender Stoff: mit Säuren gereinigte Blutkohle.
Gelöster Stoff: Essigsäure.
$a$ = 6·5175 Millimole im Volumen $v$ = 50 ccm enthalten.

| $m$ (in g) | $a-x$ (in Millimolen) | $\lambda$ |
|---|---|---|
| 0·187 | 6·3084 | 8·71 |
| 0·338 | 6·1267 | 9·15 |
| 0·765 | 5·6539 | 9·29 |
| 1·234 | 5·2100 | 9·06 |
| 1·957 | 4·5780 | 9·02 |
| 3·445 | 3·5946 | 8·63 |

Die hier gefundene Beziehung ist zum Teil (soweit sie in der Tabelle 5 enthalten ist) bereits in groben Umrissen von Kroeker[1]) beobachtet worden.

Tabelle 6.

Adsorbierender Stoff: Blutkohle (wie in Tabelle 5). Gelöster Stoff: Essigsäure.

| $m$ (in g) | $v$ (in ccm), in denen | $a$ | bzw. $a-x$ Millimole enthalten waren | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·689 | 50 | 10·458 | 9·553 | 6·57 |
| 0·791 | „ | „ | 9·461 | 6·33 |
| 1·577 | 100 | 20·916 | 18·812 | 6·72 |
| 1·691 | „ | „ | 18·655 | 6·77 |
| 1·647 | 150 | 31·374 | 29·101 | 6·85 |
| 3·208 | „ | „ | 27·170 | 6·73 |
| 2·941 | 200 | 41·832 | 38·035 | 6·47 |
| 3·020 | „ | „ | 37·830 | 6·66 |

[1]) Loc. cit.

$\lambda$ ist noch eine Funktion von $a$ und $v$, und zwar, wie aus Tabelle 6 hervorgeht, von deren Verhältnis; denn ist dies konstant, wie es dort der Fall ist, so bleibt auch $\lambda$ konstant. Für ein wechselndes Verhältnis von $a$ zu $v$ ergab sich empirisch durch Betrachtung der $\lambda$-$\frac{a}{v}$ bzw. $\lg \lambda$-$\lg \frac{a}{v}$-Kurven folgende Gleichung:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}} \tag{4}$$

wo $\alpha$ und $n$ Grössen sind, die bloss von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängen.

Die Belege für diese Formel finden sich im folgenden Abschnitt, ebenso Betrachtungen darüber, in welchen Grenzen die Beziehung gilt. Ehe hierzu geschritten wird, müssen eine Reihe anderer Punkte erörtert werden.

Zunächst fragt sich: Wie reimt sich Formel (4) mit Formel (1):

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}},$$

die ja die gleiche Gruppe von Beziehungen wiederzugeben bestrebt ist? Es zeigt sich nun, dass letztere Gleichung aus (4) durch Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung hervorgeht. Zum Beweise entwickelt man (4) in Reihen, und zwar ergibt die linke Seite:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = -\frac{v}{m} \ln\left(1-\frac{x}{a}\right) = \frac{v}{m}\left\{\frac{x}{a} + \frac{1}{2}\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \cdots\right\}$$
$$= \frac{v}{a} \cdot \frac{x}{m}\left\{1 + \frac{1}{2}\,\frac{x}{a} + \cdots\right\},$$

demgemäss:

$$\frac{x}{m}\left\{1+\frac{1}{2}\,\frac{x}{a}+\cdots\right\} = \alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{1-\frac{1}{n}} = \alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}} \quad \text{wo } \frac{1}{q} = 1 - \frac{1}{n}$$

ist; die rechte Seite entwickelt[1]), gibt:

$$\alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}+\frac{x}{v}\right)^{\frac{1}{q}} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left(1+\frac{x}{a-x}\right)^{\frac{1}{q}}$$
$$= \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left(\frac{a}{a-x}\right)^{\frac{1}{q}} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left(1-\frac{x}{a}\right)^{-\frac{1}{q}}$$
$$= \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left\{1+\frac{1}{q}\,\frac{x}{a}+\cdots\right\}.$$

---

[1]) Diese Entwicklungen gelten stets, da immer $a > x$ ist.

Folglich:

$$\frac{x}{m} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}} \frac{1+\frac{1}{q}\frac{x}{a}+\cdots}{1+\frac{1}{2}\frac{x}{a}+\cdots}. \tag{5}$$

Vernachlässigt man also schon die zweiten Glieder, so erhält man Gleichung (1), und zwar ist $\beta = \alpha$ und $\frac{1}{p} = \frac{1}{q} = 1 - \frac{1}{n}$; aus dem Umstand, dass $\frac{1}{n}$ und damit $\frac{1}{p}$ meist nicht sehr von $\frac{1}{2}$ verschieden ist, wird begreiflich, dass Gleichung (1) der Wahrheit so nahe kommt; anderseits ist klar, dass eine Besonderheit, wie die Gültigkeit der Gleichung·

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm,$$

an der entwickelten und analytisch völlig andern Form von (1) nicht mehr zutage tritt.

Aus (5) geht ferner ohne weiteres hervor, dass Gleichung (4) die Bedingung erfüllt, die sie als Gleichgewichtsgleichung erfüllen muss: nämlich von den absoluten Mengen der Phasen (also von $v$ und $m$) unabhängig zu sein; die höhern Glieder enthalten weder $v$, noch $m$ und, da Gleichung (1) die genannte Beziehung erfüllt, tut es somit auch Gleichung (4).

Es muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass nach der Art, wie die Versuche angestellt wurden, zwar $\frac{a}{v}$ die Bedeutung der „anfänglichen Konzentration“ besitzt, dass es sich aber tatsächlich um das Verhältnis der Gesamtmenge des gelösten Stoffes zum Volumen handelt. Lässt man also aus einer Lösung durch eine Kohlenmenge einen Stoff adsorbieren, gibt frische Kohle hinzu und lässt wieder adsorbieren, so darf man zur Berechnung von $\lambda$ nicht etwa die Konzentration nach der ersten Adsorption einführen, sondern muss die in Lösung vorhandene Menge plus der bereits adsorbierten Menge in Rechnung setzen. So ergab sich bei einem derart ausgeführten Versuch, wo erst 1·036 g Blutkohle mit 50 ccm einer 0·06832 molaren Essigsäurelösung ins Gleichgewicht gesetzt wurden, denen nachträglich 1·211 g Kohle zugefügt wurden, ein Wert $\lambda = 11{\cdot}6$ (bei 25°); Parallelversuche, in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, ergaben $\lambda = 11{\cdot}9$. Dieser Versuch ist auch insofern lehrreich, als er zeigt, wie das Gleichgewicht auch davon unabhängig ist, in welcher Weise die Kohle zugesetzt wird, und er bildet somit eine Ergänzung zu den im Abschnitt I angeführten Experimenten.

Es könnte vielleicht Wunder nehmen, dass das endgültige Gleichgewicht von der Gesamtmenge des gelösten Stoffes abhängt. Dies ist aber eine Reminiszenz an das Verhalten bei der Verteilung nach dem Henryschen Satz. Dort ist das Verhältnis der Gesamtmengen zu den in den einzelnen Phasen vorhandenen Mengen des gelösten Stoffes von der Gesamtmenge unabhängig; es ist ja:

$$\frac{a-x}{x} = k\frac{v_1}{v_2}, \text{ also: } \frac{a}{x} = k\frac{v_1}{v_2} + 1.$$

Sobald aber die Mengen in beiden Phasen nicht mit dem gleichen Exponenten vorkommen, wie dies bei Gleichung (1), bzw. (4) der Fall ist, hört diese Unabhängigkeit von der Gesamtmenge auf.

Warum es allerdings zweckmässiger ist, alles auf die Gesamtmenge zu beziehen, statt auf die Gleichgewichtskonzentration und Oberflächenkonzentration, kann jetzt noch nicht erörtert werden, da dazu die Kenntnis des weitern experimentellen Materials erforderlich ist.

## IV. Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff.

### a. Wässerige Lösungen.

### 1. Organische Säuren.

Die nun folgenden Versuche wurden alle mit der erwähnten Blutkohle (Merck), und zwar mit einer einzigen Sendung und, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, bei 25° ausgeführt. Ich gab mir vorerst noch keine Mühe, zu absoluten Werten zu gelangen, und benutzte daher eine nicht völlig trockene Kohle; da es sich ja um Gleichgewichte handelt, konnte die adsorbierte Feuchtigkeit nichts ausmachen. Die Kohle wurde in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt und zur Sicherheit der Adsorptionswert für Essigsäure von Zeit zu Zeit von neuem geprüft; die Änderungen fielen alle innerhalb der Fehlergrenzen[1]). Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, meist mit 50 ccm der Lösung ausgeführt; trotz der raschen Einstellung des Gleichgewichts wurde doch meist einige Stunden geschüttelt. Um keine chemische Einwirkung der Kohlenoberfläche zu übersehen, wurden fast durchweg Parallelversuche mit längerer Schütteldauer angestellt.

Die experimentellen Ergebnisse wurden nach Formel (4):

$$\lambda = \frac{v}{m}\ln\frac{a}{a-x} = \alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

berechnet.

---

[1]) Siehe aber S. 418 u. S. 448.

Die Werte von $\alpha$ und $\frac{1}{n}$ in den folgenden Tabellen wurden nach der auf Seite 391 angegebenen graphischen Methode bestimmt[1]). Die Werte vom $m$ sind in Grammen, die von $\frac{a}{v}$ und $c$ in Äquivalenten im Liter angegeben.

Tabelle 7.

Ameisensäure. $\alpha = 2{\cdot}366$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}549$.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert von $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·446<br>1·974 | 0·04298 | 0·02870<br>0·02447 | 14·0<br>14·3 | 14·2 | 13·0 |
| 0·942<br>1·105 | 0·07298 | 0·06156<br>0·05948 | 9·04<br>9·18 | 9·11 | 9·9 |
| 0·736<br>1·455 | 0·14604 | 0·13280<br>0·12030 | 6·46<br>6·66 | 6·56 | 6·8 |
| 0·850<br>1·584 | 0·28307 | 0·26150<br>0·24376 | 4·66<br>4·72 | 4·69 | 4·7 |
| 1·094<br>1·324 | 0·58939 | 0·54973<br>0·54234 | 3·18<br>3·14 | 3·16 | 3·2 |
| 1·097<br>1·144 | 1·1136 | 1·0585<br>1·0544 | 2·31<br>2·39 | 2·35 | 2·2 |

Tabelle 8.

Essigsäure[2]). $\alpha = 2{\cdot}999$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}526$.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert von $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·871<br>1·173 | 0·02622 | 0·01809<br>0·01628 | 21·3<br>20·3 | 20·8 | 21·0 |
| 1·213<br>1·291 | 0·04705 | 0·03183<br>0·03094 | 16·1<br>16·2 | 16·2 | 15·4 |
| 1·187<br>1·204 | 0·08078 | 0·06163<br>0·06122 | 11·4<br>11·5 | 11·5 | 11·5 |
| 0·536<br>1·084 | 0·15040 | 0·13743<br>0·12594 | 8·41<br>8·19 | 8·30 | 8·30 |
| 0·917<br>1·100 | 0·30209 | 0·27265<br>0·26774 | 5·59<br>5·49 | 5·54 | 5·65 |
| 0·921<br>1·301 | 0·52419 | 0·48589<br>0·47111 | 4·12<br>4·10 | 4·11 | 4·25 |
| 1·004<br>1·652 | 0·96438 | 0·91466<br>0·88172 | 2·64<br>2·71 | 2·68 | — |
| 1·246<br>1·594 | 2·87773 | 2·78494<br>2·77288 | 1·32<br>1·17 | 1·25 | — |

[1]) Auch die Werte $\lambda$ (ber.) wurden graphisch bestimmt; die so erreichte Genauigkeit genügt für die vorliegenden Zwecke.

[2]) Siehe Anmerkg. nächste Seite.

Tabelle 9.

Propionsäure[1]. $\alpha = 3.784$ $\frac{1}{n} = 0.606$.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert von $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·016<br>1·172 | 0·03598 | 0·02005<br>0·01942 | 28·8<br>28·3 | 28·6 | 28·8 |
| 0·826<br>1·332 | 0·07164 | 0·05155<br>0·04234 | 19·9<br>19·7 | 19·8 | 18·9 |
| 0·817<br>1·020 | 0·16485 | 0·13622<br>0·12984 | 11·7<br>11·7 | 11·7 | 11·3 |
| 1·160<br>1·165 | 0·29563 | 0·24658<br>0·24516 | 7·82<br>8·03 | 7·93 | 7·94 |
| 0·934<br>1·371 | 0·72648 | 0·67070<br>0·64583 | 4·28<br>4·29 | 4·29 | 4·60 |
| 0·850<br>1·139 | 1·64448 | 1·57996<br>1·55846 | 2·35<br>2·36 | 2·36 | — |

Tabelle 10.

Buttersäure. $\alpha = 4.977$ $\frac{1}{n} = 0.699$.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert von $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·438<br>0·896 | 0·03833 | 0·02519<br>0·01592 | 47·9<br>49·0 | 48·5 | 49·1 |
| 0·622<br>0·784 | 0·13194 | 0·10108<br>0·09432 | 21·4<br>21·4 | 21·4 | 20·7 |
| 0·602<br>0·662 | 0·33432 | 0·29333<br>0·28962 | 10·9<br>10·8 | 10·9 | 10·9 |
| 0·562<br>1·140 | 0·59777 | 0·55264<br>0·50924 | 6.99<br>7·03 | 7·01 | 7·18 |
| 0·838<br>1·253 | 1·2594 | 1·1831<br>1·1450 | 3·73<br>3·80 | 3·77 | — |
| 0·626<br>0·731 | 2·3357 | 2·2877<br>2·2746 | 1·66<br>1·81 | 1·74 | — |

Fig. 3 und 4 enthalten graphisch das Ergebnis der Messungen an den Fettsäuren, und zwar sind in Fig. 3 $\frac{a}{v}$ und $\lambda$ Ordinaten, in Fig. 4 deren Logarithmen. Es sei dazu folgendes bemerkt: Die Werte für Ameisensäure sind etwas unregelmässig, was seine Ursache darin hat, dass ein chemischer Vorgang, wohl Oxydation durch Sauerstoff, an der

[1]) Die Ursache, dass $\alpha$ und $\frac{1}{n}$ nicht den in Tabelle 2, bzw. 3 gegebenen Werten von $\beta$ und $\frac{1}{p}$ genau entsprechen, wie es nach den auf Seite 396 angeführten Gleichungen der Fall sein sollte, liegt darin, dass dort nicht alle Werte zur Berechnung benutzt worden sind.

Kohlenoberfläche statt hat; es äussert sich dies darin, dass die Endkonzentrationen bei weiterm Schütteln fortdauernd abnehmen. Die richtigen Werte hatten vorerst noch nicht genug Interesse, als dass es der Mühe wert schien, den Ablauf dieses Vorgangs zu verfolgen und auf die richtigen Gleichgewichtskonzentrationen zu extrapolieren. Auch das auffallende Ansteigen der Adsorption bei dem kleinsten Wert vom $\frac{a}{v}$ hat in dem gleichen Umstande seine Ursache, wie später näher besprochen werden wird.

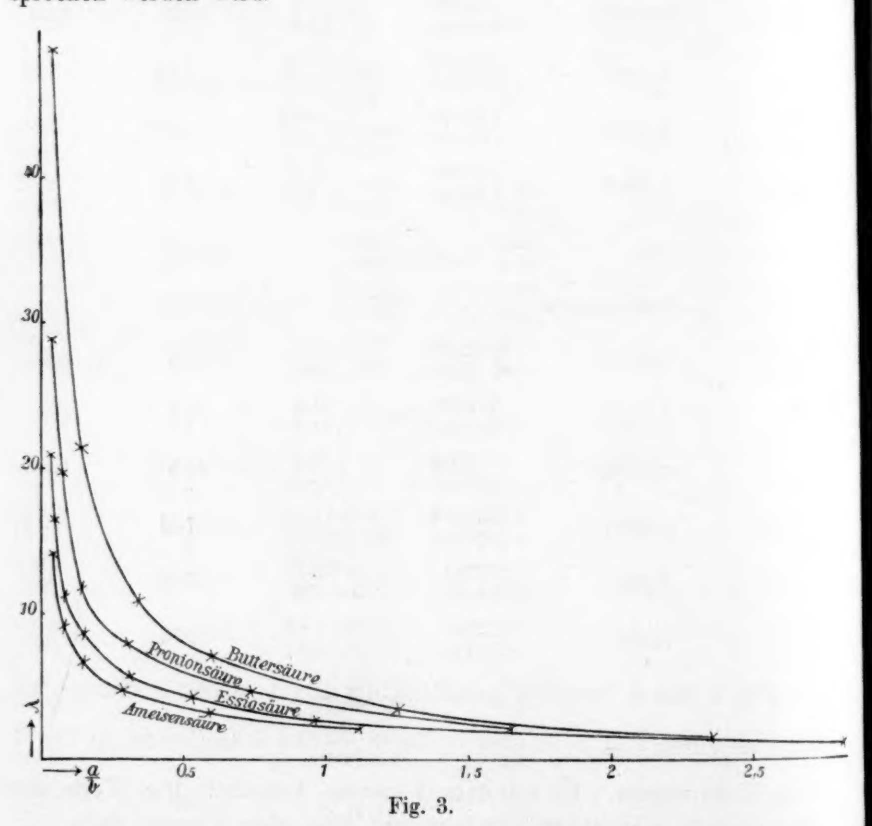



Fig. 3.

Bei den drei andern Säuren tritt ausgesprochen die Tendenz zutage, dass bei zunehmendem $\frac{a}{v}$ die Adsorption geringer wird. Es wird sich später, wie schon erwähnt, herausstellen, dass die zur Berechnung benutzte Formel nur für kleine $\frac{a}{v}$ gelten kann (siehe Seite 431); dies Verhalten ist also durchaus verständlich. Von welchem Werte von

$\frac{a}{v}$ an man mit dieser Abweichung zu rechnen hat, bleibt allerdings vorläufig dahingestellt. Willkürlich sind bei den genauer berechneten Versuchsreihen meist Werte über $\frac{1 \text{ Mol}}{\text{Liter}}$ nicht mehr zur Berechnung verwandt worden.

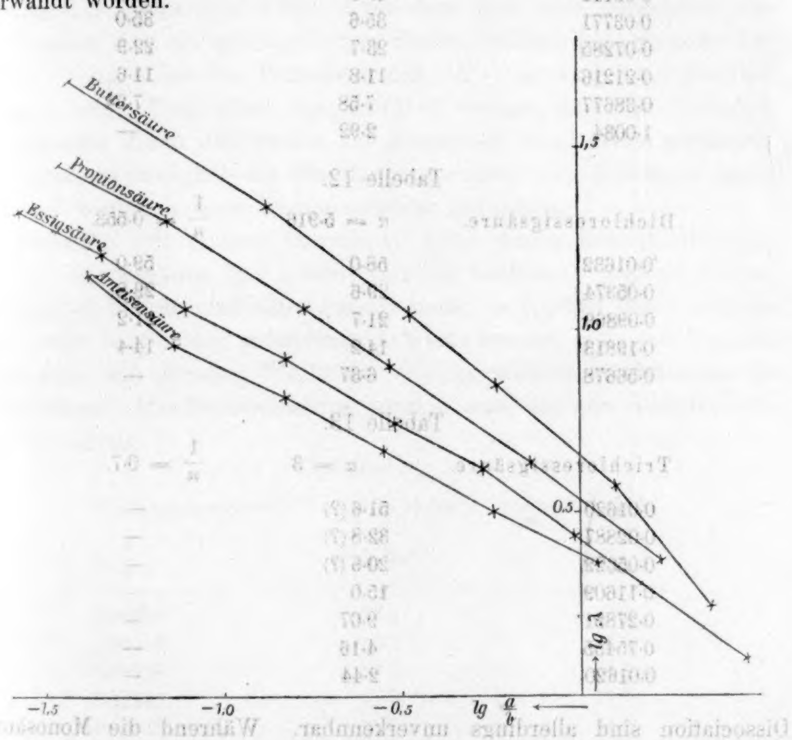



Fig. 4.

Um einen Einblick zu gewinnen, welchen Einfluss die Dissociation auf die Adsorptionsvorgänge ausübt, wurden Versuche mit den drei chlorsubstituierten Essigsäuren angestellt. Es werden in den folgenden Tabellen nur die Mittelwerte angegeben; bezüglich des vollen Beobachtungsmaterials siehe die Habilitationsschrift.

Die Versuche (S. 402) lehren, dass der Einfluss der Dissociation nur sekundär in Frage kommt. Obwohl sich die Affinitätskonstanten der drei Säuren wie 0·00155 : 0·051 : 0·3[1]) verhalten, unterscheiden sie sich bezüglich der Adsorption ganz unwesentlich. Sekundäre Einflüsse der

[1]) Siehe Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 170 (1889), und Drucker, Diese Zeitschr. **49**, 563 (1904).

Tabelle 11.

Monochloressigsäure. $\alpha = 4{\cdot}375$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}637$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·02122 | 49·5 | 50·2 |
| 0·03771 | 35·6 | 35·0 |
| 0·07285 | 23·7 | 22·9 |
| 0·21216 | 11·8 | 11·6 |
| 0·38677 | 7·58 | 7·94 |
| 1·0034 | 2·92 | — |

Tabelle 12.

Dichloressigsäure. $\alpha = 5{\cdot}916$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}553$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·01632 | 58·0 | 59·0 |
| 0·05374 | 29·6 | 29·8 |
| 0·09869 | 21·7 | 21·2 |
| 0·19813 | 14·2 | 14·4 |
| 0·56678 | 6·37 | — |

Tabelle 13.

Trichloressigsäure. $\alpha = 3$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}7$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·01620 | 51·6 (?) | — |
| 0·02887 | 32·8 (?) | — |
| 0·05022 | 20·6 (?) | — |
| 0·11609 | 15·0 | — |
| 0·27851 | 9·07 | — |
| 0·75455 | 4·16 | — |
| 0·01620 | 2·44 | — |

Dissociation sind allerdings unverkennbar. Während die Monosäure (die noch 100 mal stärker wie Essigsäure ist) bei der graphischen Darstellung eine sehr regelmässige, schwach konkave Kurve gibt und ausgezeichnete Konstanz der $\lambda$-Werte zeigt, tritt bei der Trisäure in sehr verdünnten Lösungen ein entschiedenes Ansteigen der $\lambda$-Werte bei steigender Kohlenmenge ein; gleichzeitig beginnt ein deutlich unregelmässiges Verhalten der $\lg \lambda$- $\lg \frac{a}{v}$-Kurve; sie wendet sich nämlich konvex von der $\lg \frac{a}{v}$-Achse ab. (Auch die Disäure zeigt eine ganz geringe Neigung dazu.) Die Gegend, in der diese Unregelmässigkeiten so ausgesprochen auftreten, liegt dort, wo die Adsorption grössere Werte erlangt ($\lambda > 20$, d. h bei 1 g Kohle und 50 ccm Lösung etwa 40 % Adsorption des gelösten Stoffes), wodurch auch entschiedene Änderungen

der Dissociation mit der Adsorption parallel vor sich gehen müssen. Da ein ähnliches Verhalten speziell der $\lambda$-Werte bezüglich der Kohlenmenge auch bei andern stark dissociierten Säuren gefunden wurde, wird man hier billig einen Einfluss der Dissociation vermuten. Ihn zu erklären, wird erst dann möglich sein, wenn man näheres über die Adsorption aus Gemischen weiss; denn dass hier eine Adsorption der Ionen neben der des undissociierten Stoffes denkbar ist, erscheint mir fraglos. Gelegentlich des Verhaltens des $OH'$-Ions wird mehr hierüber zu sagen sein. Vorgreifend mag erwähnt werden, dass das Verhalten der Lösungen dieser drei Säuren der Adsorption durch Kohle gegenüber dem Verhalten bezüglich der Oberflächenspannung ihrer Lösungen gegen Luft und bezüglich ihrer Kompressibilität entspricht.

Versuche mit einigen Oxysäuren boten wenig Bemerkenswertes; bei der Citronensäure trat wieder derselbe chemische Einfluss zutage, der sich bei der Ameisensäure gezeigt hatte; es wurden daher nur die nach kurzer Schüttelzeit gefundenen $\lambda$-Werte benutzt, ohne den Versuch zu machen, die genauen Werte der Gleichgewichtskonzentrationen zu extrapolieren. Die Bernsteinsäure benahm sich dagegen ausserordentlich regelmässig.

Tabelle 14.

Bernsteinsäure[1]). $\alpha = 4{\cdot}656$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}757$

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·02700 | 71·4 | 74·0 |
| 0·05132 | 46·2 | 44·9 |
| 0·09227 | 28·6 | 28·6 |
| 0·17211 | 17·8 | 17·8 |
| 0·32412 | 11·0 | 11·0 |
| 1·2231 | 3·70 | 3·99 |

Tabelle 15.

Citronensäure. $\alpha = 4{\cdot}385$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}83$

| | | |
|---|---|---|
| 0·02825 | 85·3 | 83 |
| 0·08206 | 35·7 | 34 |
| 0·20921 | 15·5 | 15 |
| 0·40495 | 8·36 | 9·2 |
| 0·68346 | 5·57 | 5·7 |
| 1·2023 | 3·60 | 3·8 |

Die bisher untersuchten Stoffe unterschieden sich nicht sehr wesentlich bezüglich der Adsorption; der oft behauptete Einfluss zunehmenden

[1]) Siehe Anmerkung S. 399.

Molekulargewichts erwies sich als jedenfalls ziemlich unbedeutend. Nur bei den Fettsäuren konnte man von einem Einfluss in diesem Sinne reden. Es zeigte sich nun, dass die aromatischen Säuren in viel höherm Masse adsorbiert wurden, und dass es ferner Radikale gibt, die diesen Einfluss des Benzolringes wett machen. Wegen der geringen Löslichkeit aromatischer Säuren bei 25° konnten die Versuche über keinen grossen Bereich ausgedehnt werden.

Tabelle 16.

Benzoesäure. $\alpha = 19{\cdot}23$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}662$

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\frac{x}{m}$ (in Millimolen) | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert von $\lambda$ (beob.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·185 | 0·01261 | 0·00359 | 2·44 | 339 | 344 |
| 0·351 | | 0·00110 | 1·64 | 348 | |
| 0·714 | 0·02211 | 0·00063 | 1·51 | 251 | 238 |
| 0·857 | | 0·00048 | 1·26 | 224 | |

Ich habe gleich die $\frac{x}{m}$-Werte in der Tabelle mit angegeben; man sieht aus diesen, dass hier bis zu drei Millimole pro Gramm Kohle adsorbiert werden, während bei den bisher untersuchten Stoffen im gleichen Konzentrationsgebiet nicht mehr als Zehntel Millimole pro Gramm aufgenommen worden wären (siehe Tabelle 2—4).

Tabelle 17.

*o*-Chlorbenzoesäure.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·01555 | 330 |

Tabelle 18.

*o*-Nitrobenzoesäure.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $v$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|---|---|---|
| 0·300 | 0·01107 | 50 | 0·00213 | 288 |
| 0·476 | | | 0·00071 | 297 |
| 0·5 | 0·01444 | 100 | 0·00543 | 196 |
| 0·231 | | | 0·00903 | 165 |
| 0·344 | 0·01932 | 50 | 0·00534 | 187 |
| 0·420 | | | 0·00375 | 195 |
| 0·654 | | | 0·00123 | 211 |
| 0·294 | | 50 | 0·01557 | 105 |
| 0·357 | 0·02889 | | 0·02014 | 101 |
| 0·603 | | 100 | 0·01490 | 110 |
| 0·300 | 0·04117 | 50 | 0·02072 | 91·3 |
| 0·476 | | | 0·01678 | 94·7 |

Die Werte für *o*-Nitrobenzoesäure sind auffallend unregelmässig; die $\lambda$-Werte scheinen wie bei der Trichloressigsäure Neigung zu haben, mit steigenden Kohlenmengen zu wachsen. Um eine Zeiterscheinung handelt es sich nicht, denn das Gleichgewicht stellt sich gut ein. Vielleicht liegt hier wie bei der Trichloressigsäure eine Ionenwirkung vor; die *o*-Nitrobenzoesäure ist ziemlich stark ($k = 0{\cdot}0062$[1]).

Die viel schwächere *m*-Nitrobenzoesäure ($k = 0{\cdot}000345$[1]) benahm sich dagegen normal.

Tabelle 19.

*m*-Nitrobenzoesäure. $\alpha = 43{\cdot}4$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}511$

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·00873 | 489 |
| 0·01776 | 340 |

Die *p*-Nitrobenzoesäure wurde ihrer ausserordentlich geringen Löslichkeit wegen nicht untersucht.

Tabelle 20.

Salicylsäure.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|---|---|
| 0·192 | | 0·00223 | 411 |
| 0·211 | 0·01082 | 0·00183 | 422 |
| 0·282 | | 0·00073 | 478 |

Da hier keine Zeiterscheinung vorliegt, muss wie bei der Trichloressigsäure und *o*-Nitrobenzoesäure zur Erklärung des Ansteigens der Werte eine Ionenwirkung angenommen werden.

Die *m*-Amidobenzoesäure gab sehr unregelmässige Werte, was bei einer so reaktionsfähigen Substanz nicht wundernehmen kann. Sie wurde etwa ebenso stark adsorbiert, wie die letztgenannten Stoffe.

Tabelle 21.

Mellithsäure. $\alpha = 15{\cdot}85$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}630$

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·01611 | 222 | 232 |
| 0·03865 | 138 | 131 |
| 0·07127 | 86·4 | 88·1 |

Bei der sich normal benehmenden Mellithsäure verbot die Kostbarkeit eine Untersuchung grösserer Konzentrationen; es wurde daher

[1]) Ostwald, loc. cit.

die Mandelsäure herangezogen, die auch einen grössern Konzentrationsbereich freigab. Es zeigte sich aber, dass die Wirkung der Phenylgruppe durch den aliphatischen Rest abgeschwächt war. Ferner liess sich dasselbe Ansteigen der $\lambda$-Werte mit der Zeit beobachten, wie es bei der Ameisensäure und Citronensäure der Fall war, was wohl auf eine langsame Oxydation zurückgeführt werden darf. Nur die nach kurzer Zeit beobachteten Werte sind daher erwähnt.

Tabelle 22.

Mandelsäure. $\alpha = 3{\cdot}57$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}86$

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·01566 | 132 | 140 |
| 0·05228 | 53·0 | 48 |
| 0·09120 | 27·4 | 29 |
| 0·17614 | 16·8 | 16 |
| 1·0081 | 2·77 | — |

Etwa die gleiche Grösse der Adsorption ergab die Pikrinsäure[1], die in anderer Hinsicht ein sehr interessantes Verhalten zeigte, auf das aber erst später eingegangen werden kann.

Tabelle 23.

Pikrinsäure[2]. $\alpha = 4{\cdot}955$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}760$

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·00547 | 276 | 270 |
| 0·01093 | 168 | 159 |
| 0·02186 | 86·9 | 93·3 |
| 0·04371 | 53·8 | 54·8 |

Noch viel entschiedener wurde die Adsorptionsfähigkeit durch das Eintreten der Sulfogruppe zurückgedrängt.

Tabelle 24.

Benzolsulfosäure. $\alpha = 2{\cdot}042$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}777$

| | | |
|---|---|---|
| 0·01292 | 65·6 (?)[3] | 63·1 |
| 0·03921 | 25·4 | 26·2 |
| 0·17065 | 8·32 | 8·22 |

[1]) Sie wurde nach dem Vorschlage von Appleyard und Walker (loc. cit.) mit Lakmoid als Indikator titriert; der Umschlag von Rotgelb in Dunkelgrün ist viel deutlicher als der von Gelb in Rotgelb bei Anwendung von Phenolphtaleïn.

[2]) Die Temperatur war die des Zimmers, etwa 22°.

[3]) Hier war wieder ein Ansteigen der $\lambda$-Werte mit der Kohlenmenge wie bei einigen andern starken Säuren zu bemerken.

Tabelle 25.

Sulfanilsäure. $\alpha = 2.938$ $\frac{1}{n} = 0.743$

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·02435 | 44·9 | 45·0 |
| 0·04342 | 29·5 | 29·5 |
| 0·05478 | 24·9 | 24·6 |

## 2. Andere Stoffe.

Die bisherige Untersuchung war besonders von dem Standpunkte angestellt worden, eine bezüglich ihrer andern chemischen und physikalischen Eigenschaften gut bekannte Gruppe bequem analysierbarer Stoffe zu durchforschen, um so womöglich Zusammenhänge mit andern Erscheinungen aufzufinden. Für die weitern Versuche waren zwei Gesichtspunkte massgebend: 1. der Wunsch, praktisch völlig undissociierte Stoffe zu untersuchen, um von jedem Einfluss der Dissociation frei zu sein, wenn auch das gleiche Verhalten so verschieden dissociierter Stoffe wie etwa Essigsäure und Monochloressigsäure keinen Zweifel über deren geringe Rolle bestehen liess; 2. die Absicht, einen möglichst umfassenden Überblick über alle wasserlöslichen Stoffe zu gewinnen.

Der erste Wunsch liess sich nicht so leicht erfüllen, da viele hier in Betracht kommende Stoffe sei es wenig adsorbiert werden, sei es andere Störungen zeigen. So wurde der Rohrzucker viel zu wenig adsorbiert, um als charakteristisch gelten zu können[1]).

Phenylthiocarbamid ist oft[2]) als geeigneter undissociierter Stoff benutzt worden. Hier trat die unerwartete Störung ein, dass das Phenylthiocarbamid beim Schütteln mit Kohle ausserordentlich rasch aus der Lösung verschwindet.

| | |
|---|---|
| Eine Lösung, die ursprünglich | 13·48 Millimol im Liter |
| enthielt, barg nach 10 Sek. langem Schütteln und Absetzenlassen der 0·145 g Kohle | 6·57 „ „ „ |
| als sie wieder 15 Min. lang geschüttelt wurde, und man die Kohle sich absetzen gelassen hatte | 5·46 „ „ „ |
| nach Wiederholung des letzten Versuchs | 4·54 „ „ „ |

Dies ging so lange weiter, bis kein Phenylthioharnstoff in der Lösung mehr nachweisbar war. Um welche Reaktionen dieses sehr reak-

[1]) Es ist nicht einmal ausgeschlossen, dass geringe Inversion durch die Kohle verursacht wird und ein Sinken der Konzentration mit veranlasst; Platinschwarz wirkt bekanntlich invertierend [Rayman u. Sulc, Diese Zeitschr. 21, 481 (1896).

[2]) Rothmund [Diese Zeitschr. 33, 401 (1900)], an dessen Vorschriften ich mich auch bezüglich der Analysenmethode hielt.

tionsfähigen Stoffes es sich hier handelt, wurde bisher noch nicht festgestellt.

Trotz dieser Störung aber konnte mit Sicherheit die Unabhängigkeit der $\lambda$-Werte von der Kohlenmenge festgelegt werden.

Es wurden nun wässerige Lösungen von Chlor und Brom untersucht. Beim Chlor störten wieder Reaktionen an der Kohlenoberfläche: die ursprünglich neutralen Lösungen reagierten nach dem Schütteln mit Kohle sauer, und ihr Gehalt nahm bei weiterm Schütteln schnell ab, während eine völlig gleich behandelte Lösung ohne Kohle nur eine geringe, auf Verdunstung zurückführbare Abnahme zeigte. Es handelt sich wahrscheinlich um die Beschleunigung der Reaktion:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2;$$

es wurden bei den konzentriertern Lösungen mehrfach Überdrucke in der Flasche nach dem Schütteln bemerkt.

Tabelle 26.

100·2 ccm einer 0·0289 molaren $Cl_2$-Lösung mit 0·262 g Kohle bei 0° geschüttelt, enthielten[1]):

| | |
|---|---|
| nach 3·5 Stdn. | 0·01282 Mol |
| „ 21 „ | 0·00754 „ |
| „ 27 „ | 0·00486 „ |

100·2 ccm einer 0·01143 molaren $Cl_2$-Lösung ohne Kohle bei 0° geschüttelt, enthielten:

| | |
|---|---|
| nach 15·5 Stdn. | 0·01039 Mol |
| „ 22 „ | 0·01009 „ |
| „ 25 „ | 0·01002 „ |

Unter diesen Umständen konnte man nicht hoffen, genaue Werte für die Adsorption zu erhalten; ich begnügte mich mit den folgenden halbquantitativen Ergebnissen.

Tabelle 27.

Chlor. $\alpha = 23{\cdot}33$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}703$ $(t = 0°)$.

| $\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·0280 | 283 | 280 |
| 0·0395 | 220 | 230 |
| 0·0835 | 138 | 130 |

[1]) Der Gehalt wurde in der bekannten Weise jodometrisch bestimmt; um Verluste an $Cl_2$ oder $Br_2$ zu vermeiden, wurden Pipetten nach **Jakowkin** [Diese Zeitschr. **29,** 626 (1899)] benutzt; die Flaschen, in denen die Versuche vorgenommen wurden, waren schwarz lackiert und befanden sich in einer mit gestossenem Eis gefüllten, gegen Wärmezufuhr geschützten Kiste; sie wurden öfters zur Herstellung des Gleichgewichts mit der Hand geschüttelt. Beim Herauspipettieren wurde statt des Wattebausches ein Bausch aus Glaswolle unten angebracht.

Dagegen gelang es beim Brom, zu eindeutigen Resultaten zu gelangen, da hier die ebenfalls auftretende störende Reaktion bei 0° beträchtlich langsamer verlief; die Lösungen reagierten nach dem Schütteln und dem Absetzen der Kohle oft gar nicht, meist nur wenig sauer. Die Versuche mussten aber unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt werden, um Störungen durch Verdunsten beim Einfüllen usw. zu vermeiden, und sind deshalb weniger absolut als relativ genau; dies beeinträchtigt aber ihren Wert als Bestätigung des Adsorptionsgesetzes nicht.

Tabelle 28.

Brom. $\alpha = 20.5$ $\frac{1}{n} = 0.709$ $(t = 0°)$.

| $m$ | $v$ | $\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$ | $c\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert von $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·288 | 100·2 | 0·01150 | 0·00259 | 518 | 518 | 513 |
| 0·334<br>0·967 | 100·2 | 0·02092 | 0·00669<br>0·00092 | 342<br>326 | 334 | 330 |
| 0·268<br>0·310 | 50·08 | 0·02191 | 0·00445<br>0·00282 | 298<br>331 | 315 | 318 |
| 0·300<br>0·300 | 100·2 | 0·05015 | 0·02975[1]<br>0·02965 | 175<br>177 | 176 | 176 |
| 0·465<br>0·801 | 50·8<br>100·2 | 0·06755 | 0·01708<br>0·02054 | 148<br>149 | 149 | 141 |
| 0·665<br>1·557 | 50·08 | 0.17205 | 0·0789<br>0·0215 | 58·7<br>96·9 | 62·8 | 71·6 |

Es sei bemerkt, dass von einem chemischen Angriff der Kohle durch Chlor und Brom unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht die Rede sein kann[2]).

Ist somit die erste der beiden gestellten Fragen erledigt, so bleibt bezüglich der zweiten noch folgendes zu sagen.

Anorganische Säuren[3]) werden nicht sehr stark adsorbiert; so ergab z. B. Schwefelsäure folgende Werte:

Tabelle 29.

Schwefelsäure. $(t = 25°.)$

| $m$ | $v$ | $\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Äquivalent}}{\text{Liter}}\right)$ | $c\left(\frac{\text{Äquivalent}}{\text{Liter}}\right)$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|---|---|---|
| 2·364<br>3·309 | 50 | 0·3448 | 0·3055<br>0·2843 | 2·56<br>2·91 |

[1]) Siehe Tabelle 1.

[2]) Siehe z. B. die Versuche Davys in Berzelius' Lehrbuch der Chemie I, S. 307.

[3]) Siehe auch die Versuche von Evans, Journ. of Phys. Chem. 10, 290 (1906) mit Filtrierpapier als adsorbierendem Stoff und Salzsäurelösungen.

Auch hier scheint jenes Ansteigen der $\lambda$-Werte mit steigender Kohlenmenge statt zu haben, das bei der Trichloressigsäure u. a. erwähnt und auf einen Einfluss der Dissociation zurückgeführt wurde.

Was anorganische Salze betrifft, so werden sie ausserordentlich wenig adsorbiert; die Konzentrationsänderungen bewegen sich innerhalb eines Prozents der Menge des gelösten Stoffes, wie aus den Versuchen Lagergrens[1]) hervorgeht. Einige eigene gelegentliche Experimente in dieser Richtung lehrten dasselbe.

Salze organischer Säuren werden wohl etwas stärker adsorbiert, aber lange nicht so stark, wie die entsprechenden Säuren. Schon Lachaud[2]) bemerkt, dass die Salicylate des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums und Baryums viel schwächer adsorbiert werden, als die Salicylsäure. Einige Versuche mit *o*-nitrobenzoesaurem Kalium bestätigen dies. Eine Lösung des Salzes wurde durch Vermengen äquivalenter Lösungen der *o*-Nitrobenzoesäure und des Kaliumcarbonats dargestellt; der Gehalt wurde dadurch bestimmt, dass man auf dem Wasserbad in einer Platinschale bis zur Trockne eindampfte. Die Ergebnisse waren:

Tabelle 30.

*o*-Nitrobenzoesaures Kalium.

| $m$ | $v$ | $\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$ | $c\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|---|---|---|
| 0·548 | 50 | 0·060 | 0·0498 | 17·0 |
| 1·154 | | | 0·0457 | 11·8 |

Der $\lambda$-Wert für die Säure dürfte für das gleiche $\frac{a}{v}$ bei etwa 50 liegen[3]).

Näher auf diese Erscheinungen wurde vorerst noch nicht eingegangen, da, wie schon oben erwähnt, die Möglichkeit vorliegt, dass Ionen neben dem nichtdissociierten Stoff adsorbiert werden, und dass daher erst eine genaue Kenntnis der Adsorption aus Stoffgemischen notwendig ist.

[1]) Loc. cit. Lagergrens Kohle adsorbierte allerdings wesentlich schwächer als die Mercksche Blutkohle. Er erhielt für Bernsteinsäure bei 0° unter seinen Versuchsbedingungen (ca. 0·5-äquiv. Lösung, 100 ccm Flüssigkeit, 5 g Kohle) eine Adsorption von ca. 14%, was einem $\lambda = 2$ entspricht, während ich etwa $\lambda = 7$ finde. Aber seine an Salzen ausgeführten Adsorptionsversuche geben auf $\lambda$-Werte umgerechnet noch viel kleinere Werte, z. B. $\lambda = 0·09$ für eine molare $NaNO_3$-Lösung. Siehe auch Evans (loc. cit.).

[2]) Loc. cit.

[3]) Perold (Dissertation Halle 1904) hat das Verhalten farbloser Amine und Säuren und ihrer Salze gegen Wolle untersucht, leider ohne die Konzentrationsfunktion zu verfolgen; da aber auch hier sicher Adsorption vorliegt, bedeutet sein Ergebnis — starke Adsorption der Säuren und Basen, geringe der Salze — eine Bestätigung.

Ein gleiches Hemmnis steht der Untersuchung der Basen im Wege, hier aber im Gegensatz zu dem Verhalten der schwachen organischen Säuren auch der schwachen organischen Basen. Es zeigte sich nämlich, dass das $OH'$-Ion eine eigentümliche Rolle hier wie bei vielen andern Oberflächenerscheinungen spielt. Dies äussert sich zunächst darin, dass, während die Kohle sich sonst innerhalb einiger Stunden, bzw. Tagen absetzt, sie in Lösungen von Methylamin, Dipropylamin, Trimethylamin, Pyridin und Codeïn bis zu vier und mehr Wochen in Suspension bleibt. An einer spätern Stelle wird auf diese Erscheinungen näher eingegangen werden, und zwar wird sich zeigen, dass man es sicher wieder mit Wirkungen der Oberflächenelektrizität zu tun hat. Im Zusammenhang hiermit dürfte nun weiter stehen, dass die $\lambda$-Werte in Methylaminlösungen nicht konstant sind, sondern mit steigenden Kohlenmengen ausgesprochen und regelmässig sinken. Trägt man Werte für $\frac{x}{m}$ und $c$ in ein Koordinatennetz ein, so erhält man dementsprechend eine Kurve, die nicht schon bei etwa 0·15 Mol im Liter von der $\frac{x}{m}$-Achse abbiegt (siehe Fig. 1), sondern noch bei 0·6 Mol im Liter deutlich weiter steigt; die $\lg \frac{x}{m}$-$\lg c$-Kurve ist deshalb gegen die $\lg c$-Achse etwas konvex[1]).

### b. Nichtwässerige Lösungsmittel.

Die Auswahl der im folgenden untersuchten Lösungsmittel wird erst auf Grund der spätern theoretischen Überlegungen verständlich. Hier sollen nur die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst mitgeteilt werden.

Die zu den Versuchen verwandte Kohle war dieselbe Mercksche mit Säuren gereinigte Blutkohle, die etwas feucht war. Es könnte befremden, dass nicht völlig wasserfreie Kohle benutzt wurde, aber es zeigte sich, dass die Anwesenheit kleiner Wassermengen von keinem, bzw. von dem erwarteten kleinen Einfluss war, der darin bestand, dass von der feuchten Kohle etwas weniger adsorbiert zu werden schien: das Kohlengewicht, auf das man bezog, war ja nicht reine Kohle, sondern Kohle + Wasser. Später, wo über die Bedeutung der Kohleart und dergleichen die Rede sein wird, werden diese Versuche angeführt werden. Hier mag nur noch bemerkt sein, dass irgend ein Einfluss des Wassers deshalb schon nicht zu vermuten war, weil das Wasser von Lösungsmitteln, die es nur etwas lösen, von der Kohlenoberfläche verdrängt wird; man arbeitet also einfach mit etwas feuchten Lösungsmitteln.

[1]) Einige Versuche sind in der Habilitationsschrift aufgeführt.

Die Gehaltsbestimmungen wurden wie früher ausgeführt; es erwies sich oft bei nicht gut mit Wasser mischbaren Medien als bequem, zur Erhöhung der Mischbarkeit Alkohol bei der Titration zuzusetzen. Was die experimentelle Ausführung der Versuche betrifft, so genügte mehrfaches Schütteln mit der Hand, um das Gleichgewicht herzustellen. Beim Herauspipettieren musste darauf geachtet werden, dass Stoffe wie Äther oder Benzol den Gummischlauch nicht berührten, der das Röhrchen, welches den Filtrierbausch enthielt, mit der Pipette verband.

Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Konzentrationen sind zur leichtern Übersicht wie bei Wasser in Mol pro Liter berechnet, obwohl es zum Vergleich der gefundenen Adsorptionswerte zweckmässiger ist, in Mol pro Mole Lösungsmittel zu berechnen. Der theoretische Teil bringt hierzu näheres.

### 1. Lösungen in Äthylalkohol.

Versuche, die Adsorption von Säuren in Alkohol zu bestimmen, scheiterten zum Teil wieder an dem Auftreten einer Reaktion an der Kohlenoberfläche: bei der Benzoesäure überraschte schon die Unregelmässigkeit der beobachteten $\lambda$-Werte; noch ausgeprägter war dies aber bei der Essigsäure. Nun zeigte sich bei dieser, dass, wenn man nur einige ccm einer 0·05 molaren Lösung mit etwa 1 g Kohle schüttelt, sofort deutlich der Geruch nach dem Essigsäureester auftritt, während ohne Kohle nichts derartiges zu bemerken war. Die Esterbildung dürfte also durch die Kohlenoberfläche beschleunigt werden. Dagegen gelang es bei der Pikrinsäure, zuverlässige Werte zu gewinnen; hier ist die Neigung zum Verestern so gering, dass z. B. der Äthylester durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure nicht zu erhalten ist[1]).

Der zu den folgenden Versuchen benutzte Alkohol war 99°/₀ig; titriert wurde mit Lakmoid als Indikator.

Tabelle 31.

Pikrinsäure. $\alpha = 1{\cdot}89$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}77$ $(t = 25^{0}.)$

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·01626 | 45·4 |
| 0·04539 | 20·3 |

### 2. Lösungen in Benzol.

Die Lösungen in Benzol verhielten sich durchaus normal; die Versuche werden alle bei 25⁰ angestellt.

[1]) Müller und Stenhouse, Lieb. Ann. 141, 79 (1867).

Tabelle 32.

Essigsäure. $\alpha = 2{\cdot}433$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}581$.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert von $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·672 | 0·02051 | 0·01495 | 23·5 | 23·5 | 23·3 |
| 1·585 | | 0·00973 | 23·5 | | |
| 0·754 | 0·05015 | 0·04017 | 14·7 | 14·7 | 13·7 |
| 1·328 | | 0·03399 | 14·6 | | |
| 0·844 | 0·20107 | 0·18330 | 5·62 | 5·79 | 5·98 |
| 1·237 | | 0·17394 | 5·95 | | |
| 1·184 | 0·31520 | 0·28191 | 4·71 | 4·71 | 4·61 |
| 0·602 | 0·56588 | 0·54475 | 3·16 | 3·13 | 3·26 |
| 1·923 | | 0·50250 | 3·09 | | |

Tabelle 33.

Benzoesäure. $\alpha = 3{\cdot}674$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}584$.

| $m$ | $v$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·381 | 50 | 0·00951 | 0·00618 | 56·7 | 55·1 | 57·8 |
| 1·185 | 100 | | 0·00505 | 53·4 | | |
| 0·338 | 50 | 0·03027 | 0·02500 | 28·3 | 29·3 | 28·8 |
| 0·967 | | | 0·01686 | 30·3 | | |
| 0·422 | 50 | 0·06188 | 0·05313 | 18·1 | 19·2 | 18·8 |
| 1·532 | | | 0·03323 | 20·3 | | |
| 1·000 | 100 | 0·13216 | 0·11773 | 11·6 | 11·6 | 12·0 |
| 1·000[1]) | | | 0·11786 | 11·5 | | |
| 1·785 | 49·95[2]) | 0·8121 | 0·7352 | 2·78 | 2·68 | — |
| 2·246 | | | 0·7230 | 2·59 | | |

Eine graphische Darstellung zeigt, dass die Kurve ausgesprochen konkav ist.

Tabelle 34.

Salicylsäure.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·231 | | | 0·03139 | 44·7 | |
| 0·335 | 50 | 0·03860 | 0·02907 | 42·3 | 43·0 |
| 0·954 | | | 0·01733 | 42·0 | |

Diese Versuche lehren, dass die Abweichung der $\lambda$-Werte bei der Salicylsäure im Wasser hier nicht auftritt; dies dürfte die dort gemachte Annahme einer Ionenwirkung bestätigen.

[1]) Siehe Tabelle 1.

[2]) Diese zwei Versuche wurden mit einer sehr rasch ausfliessenden Pipette ausgeführt, weil sonst durch Verdunsten der sehr konzentrierten Lösung die Pipette durch auskristallisierte Benzoesäure verstopft wurde.

Tabelle 35.

Pikrinsäure. $\alpha = 2{\cdot}010$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}698$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·0226 | 29·1 |
| 0·0526 | 15·9 |

### 3. Lösungen in Äthyläther.

Die Versuche mit Äther wurden folgendermassen angestellt: die Ätherlösung wurde in einem weithalsigen Glase abgewogen, die Kohle hinzugegeben, zurückgewogen und das Glas mit einem eingeschliffenen Glasdeckel, der noch zwei Tuben trug, geschlossen; darauf wurde mehrfach kräftig geschüttelt. Hatte die Kohle sich abgesetzt, so wurde durch den einen Tubus eine eingeschliffene Pipette eingeführt, die unter ihrer Erweiterung einen doppelt durchbohrten Hahn mit seitlichem Ausfluss trug. Durch den andern Tubus wurde mittels eines Gebläses Lösung in die Pipette gedrückt, die durch Drehen des Hahns um 90° in ein Wägeglas zum Abwägen gelassen werden konnte. Um Konzentrationsänderungen durch Verdunsten möglichst zu vermeiden, wurden die Versuche bei 0° ausgeführt.

Sie werden so berechnet, als ob sich die Dichte des Äthers (0·736 bei 0°) durch Auflösen anderer Stoffe nicht geändert hätte; der hierdurch begangene Fehler kommt kaum in Betracht.

Der Äther war frisch über Natrium destilliert.

Versuche mit Essigsäure ergaben eine überaus geringe Adsorption dieses Stoffes.

Tabelle 36.

Benzoesäure. $\alpha = 2{\cdot}588$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}545$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·02021 | 22·3 |
| 0·04090 | 15 |

Bei den nachfolgenden Versuchen mit Lösungen von Brom in Äther könnte eine chemische Wechselwirkung beider Stoffe befürchtet werden. In der Tat existiert eine Verbindung $(C_2H_5)_2OBr_3$; diese kennzeichnet sich aber so sehr als „additive“[1]), dass man bei ihr ebenso wenig Störungen zu erwarten braucht, wie etwa bei Brom in wässeriger

[1]) Siehe Schützenberger, Lieb. Ann. **167**, 86 (1873).

Lösung, wo ein festes Hydrat existenzfähig ist. Die Tatsachen geben diesen Überlegungen Recht.

Tabelle 37.

Brom. $\alpha = 5{\cdot}164$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}737$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·00887 | 162 | 165 |
| 0·02026 | 99·5 | 89·1 |
| 0·06370 | 35·0 | 38·3 |

## 4. Lösungen in Anisol und Eisessig.

Zum Verständnis der nachfolgenden Versuche sei erwähnt, dass es aus später zu nennenden theoretischen Gründen von Interesse war, die Adsorption in zwei Lösungsmitteln kennen zu lernen, derart, dass immer das eine die Rolle des im andern gelösten Stoffes übernimmt. Es wurde vergeblich versucht, kleine Mengen Benzol in Eisessig zu bestimmen. Wohl aber gelang es, Anisol auch in grossen Verdünnungen unter diesen Umständen wenigstens so genau zu analysieren, dass man entscheiden konnte, ob eine Abnahme der Konzentration eingetreten sei oder nicht; dies gelang auf Grund der Tatsache, dass Anisol ein Methoxylderivat ist, und die Methoxylgruppe sich nach der Zeiselschen[1]) Methode bestimmen lässt. Bezüglich der analytischen Methode, die sehr nahe richtige Resultate ergab, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Äussere Umstände verhinderten eine völlige Durchführung der Experimente. Es muss daher genügen, zu erwähnen, dass in zwei unter gleichen Umständen angestellten Versuchen die Konzentration des Anisols im Eisessig nach dem Schütteln mit der Kohle abgenommen hatte. Eine positive Adsorption glaube ich hiermit sicher festgestellt zu haben.

Über die Versuche mit Essigsäure in Anisol ist nichts besonderes zu bemerken.

Tabelle 38.

Essigsäure in Anisol. ($t = 25^{\circ}$).

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·02649 | 15·5 |

## 5. Lösungen in Aceton.

Der folgende Versuch hatte nur halbquantitativen Charakter und wurde ausgeführt, um noch ein Lösungsmittel ganz anderer Art kennen

[1]) Wiener Monatshefte **6**, 989 (1886).

zu lernen; er wurde bei Zimmertemperatur (18·5°) angestellt, und zwar genau wie die Versuche mit Äther.

Tabelle 39.

Benzoesäure.

| $\frac{a}{v}$ | λ (beob.) |
|---|---|
| 0·0686 | 8·2 |

Versuche mit Glycerin führten zu keinem Ergebnis, weil sich unter dem Einfluss der Kohle durch Oxydation saure Reaktionsprodukte bilden.

### 6. Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Wahl dieses Lösungsmittels erklärt sich auch aus dem später folgenden theoretischen Teil. Zu diesem gleichfalls nur halbquantitativen Versuche dienten Lösungen von Brom in der reinsten Schwefelsäure des Laboratoriums (Dichte 1·84). Die Lösungen wurden mit Jakowkin[1]-schen Pipetten abgemessen, und die Adsorption in schwarz lackierten Flaschen vor sich gehen gelassen. Das Absetzen der Kohle erfolgte in der zähen Flüssigkeit so träge, dass die der Gehaltsbestimmung zugedachten Proben vor dem Titrieren erst einige Stunden zentrifugiert werden mussten. Um zu vermeiden, dass beim Vermischen der Lösung mit Wasser allzu grosse Erwärmung und dadurch Verluste an Brom eintreten, wurde die Flüssigkeit aus der Pipette in eine Flasche gegossen, die etwa 50—100 ccm auf 0° gekühltes Wasser enthielt; dann kam die $KJ$-Lösung und Stärke hinzu, worauf mit Thiosulfat titriert wurde.

Auch hier könnte chemische Wechselwirkung befürchtet werden. Man muss aber bedenken, dass sich $Br_2$ völlig indifferent $H_2SO_4$ gegenüber verhält: Verbindungen, die dem Sulfurylchlorid entsprechen, sind nicht isoliert worden[2]; ferner dass die Einwirkung des Broms auf die Kohle, die schon in Wasser bei Zimmertemperatur nicht in Frage kommt, durch konzentrierte Schwefelsäure sehr wahrscheinlich nicht begünstigt wird; denn da die möglichen Reaktionsprodukte ziemlich sicher sauer sind, wird eine etwaige Nachbildung derselben durch die Schwefelsäure nicht vorteilhaft beeinflusst werden. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur (18·5°) angestellt.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **1**, 669.

Tabelle 40.

Brom. $\alpha = 13{\cdot}52$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}649$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·0205 | 176 |
| 0·0821 | 69·9 |

7. Lösungen in glaubersalzhaltigem Wasser.

Es wurde noch ein Versuch angestellt mit Benzoesäure in einer 10%igen Glaubersalzlösung bei 25°. Da die erste Kohlensendung aufgebraucht war, wurde mit einer andern Sendung der gleichen Blutkohle gearbeitet; diese adsorbierte (wenn überhaupt anders) nur wenig schwächer, wie folgende Angaben lehren:

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (aus Tabelle 16 (interpoliert) |
|---|---|---|
| 0·01404 | 303 | 321 |

Der Versuch in der Salzlösung ergab ein kaum verschiedenes Resultat. 0·01392 292 —

### V. Einfluss der Temperatur.

Der Temperatureinfluss erwies sich als sehr gering; er war auch vorerst von keinem besondern Interesse, da die Grössen, mit denen die „Temperaturkoeffizienten" zusammenhängen, die Adsorptionswärmen, noch völlig unbekannt sind. Es wurde daher nur für eine Lösung, Essigsäure in Wasser, Isothermen bei einer Reihe von Temperaturen, die durch den ganzen möglichen Bereich verteilt waren, bestimmt. Um zu prüfen, wie weit das Verhalten dieser Lösung besonders ist, und um später zu erörternde Vergleiche mit Versuchen von Appleyard und Walker[1]) zu ermöglichen, wurden noch einige andere Isothermen für wässerige Lösungen von Bernsteinsäure und für wässerige und alkoholische Lösungen von Pikrinsäure gemessen.

Was die Ausführung der Versuche betrifft, so genügte mehrfaches Schütteln mit der Hand, um das Gleichgewicht herzustellen. Bei den höhern Temperaturen war es bequemer, die Lösungsmengen bei Zimmertemperatur abzumessen; die Volumina und Konzentrationen mussten entsprechend umgerechnet werden. Um das bei 93·8° unhandliche Pipettieren zu vermeiden, wurde eine geeignete Menge Lösung aus den Flaschen mit einem Gummigebläse herausgedrückt und gewogen.

[1]) Loc. cit.

Tabelle 41.

Essigsäure in Wasser. $t = 0^\circ$ $\alpha = 3{\cdot}148$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}550$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·01033 | 38·5 | 39·6 |
| 0·06390 | 15·7 | 14·3 |
| 0·47497 | 4·54 | 4·73 |
| 0·90162 | 2·64 | — |

Die Kurve ist wieder ausgesprochen konkav.

Tabelle 42.

Essigsäure in Wasser. $t = 50{\cdot}2^\circ$ $\alpha = 2{\cdot}851$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}394$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·04792 | 9·58 |
| 0·43789 | 3·98 |
| 1·2269 | 2·23 |

Tabelle 43.

Essigsäure in Wasser. $t = 93{\cdot}8^\circ$ $\alpha = 2{\cdot}938$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}185$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) |
|---|---|
| 0·04218 | 5·37 |
| 0·18471 | 4·04 |

Eine Erörterung dieser Messungsergebnisse wird erst später erfolgen.

Tabelle 44.

Bernsteinsäure in Wasser. $t = 0^\circ$ $\alpha = 5{\cdot}20$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}723$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·01375 | 113 | 119 |
| 0·04547 | 50·3 | 49·6 |
| 1·10482 | 29·8 | 27·0 |
| 0·28191 | 12·1 | 13·2 |

Die Adsorption ist von der bei 25° kaum verschieden[1]).

Tabelle 45.

Pikrinsäure in Wasser. $t = 50{\cdot}2^\circ$ $\alpha = 5{\cdot}082$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}744$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·00593 | 222 | 218 |
| 0·01777 | 99·1 | 97·3 |
| 0·04218 | 50·3 | 51·3 |

Auch hier ist der Unterschied gegen die Werte bei Zimmertemperatur sehr gering.

---

[1]) Es muss allerdings bemerkt werden, dass die Versuche ein Jahr nach den bei 25° angestellten ausgeführt wurden, und dass die adsorbierende Fähigkeit der Kohle um 5—10% abgenommen hat. Siehe Näheres S. 448 Anmerkung.

Tabelle 46.

Pikrinsäure in Alkohol (99%). $t = 50.2^0$ $\alpha = 1.936$ $\frac{1}{n} = 0.824$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0.00904 | 94.5 | 92.5 |
| 0.01996 | 44.8 | 48.0 |
| 0.04423 | 24.8 | 25.0 |

### VI. Einfluss der Kohlenart.

Die nachfolgenden Versuche waren nur bestimmt, Einblick zu geben in den Einfluss, den die Art der Kohle, ihre Reinheit usw. auf die Adsorption ausüben; sie wurden noch nicht systematisch so weit ausgedehnt, dass man die Adsorption auf absolute Werte hätte zurückführen können.

Es wurde zunächst die bisher vor allem benutzte reinste Blutkohle (Merck) einer nochmaligen Reinigung unterworfen: sie wurde einen Tag lang mit konzentrierter Salzsäure gekocht und dann immer wieder mit frischen Wassermengen erhitzt, bis keine Reaktion auf Chlorion im Waschwasser mehr auftrat; dies war nach einigen Wochen der Fall. Die Kohle wurde dann erst im Trockenschrank getrocknet; um möglichst alles Wasser von ihr zu entfernen, wurde darauf noch mit Schwefelsäure getrockneter Bombenstickstoff, der durch glühende Kupferspiralen von Sauerstoff befreit worden war, bei 200—250° 48 Stunden lang über sie geleitet. Der gleichen Trocknung wurde eine Probe der gewöhnlich benutzten (nicht nochmals gereinigten) Blutkohle unterzogen. Aus Tabelle 47 ersieht man, dass sich praktisch durch das Reinigen nichts geändert hat; die Differenz von etwas über 2% ist nicht gross, wenn man bedenkt, wie verschieden die Behandlung beider Kohlen gewesen ist.

Tabelle 47.

Wässerige Essigsäurelösung bei 25° $v = 50$ $\frac{a}{v} = 0.0407$.

| Adsorbierender Stoff: | $m$ | $c$ |
|---|---|---|
| gereinigte Blutkohle | 0.479 | 0.03424 |
| nicht nochmals gereinigte Blutkohle | 0.479 | 0.03349 |

Dass die gereinigte etwas schwächer adsorbiert, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass durch das Auswaschen die feinsten und wirksamsten Kohleteilchen weggeschwemmt worden sind, und eine etwas gröbere Kohle zurückgeblieben ist.

Um den Feuchtigkeitsgehalt der benutzten Kohle angenähert zu bestimmen, war die gewöhnliche (nicht gereinigte) Blutkohlenprobe vor

der Trocknung gewogen worden. Es ergab sich auf 2·221 g Kohle ein Gewichtsverlust von 0·207 g; dies entspricht einem Feuchtigkeitsgehalt von 9·3%.

Ein Versuch mit getrockneter Blutkohle in einer benzolischen Lösung von Benzoesäure ergab einen etwas zu kleinen Wert; es fand sich folgendes:

| $m$ | $v$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·832 | 50 | 0·04305 | 0·02919 | 23·4 |

praktisch der gleiche Wert ergibt sich durch Interpolation aus Tabelle 33 während der letztere ja etwa 10% kleiner sein sollte. Seine Bedeutung als Beweis dafür, dass die Feuchtigkeit bei nicht wässerigem Lösungsmittel keine besondern Störungen hervorruft (etwa durch Benetzungshinderung oder als Stoff, der in Konkurrenz adsorbiert wird) behält aber dieser Versuch durchaus. Es ist schon an anderer Stelle (S. 411) hierauf hingewiesen worden.

Noch sei erwähnt, dass die Korngrösse der (kugelig angenommenen) Teilchen der Blutkohle mikroskopisch zu etwa 0·0001 cm und ihre Dichte zu 1·621 bestimmt wurde; letztere wurde mit dem Pyknometer festgestellt.

Jetzt mag noch eine Reihe von Versuchen folgen, die mit andern Kohlearten angestellt wurden. Diese lehren vor allem, dass die gefundenen Gesetzmässigkeiten allgemeiner Natur sind, das heisst, nicht etwa von zufälligen Verunreinigungen der Kohle und dergleichen abhängen; dies hätte allerdings bei den weiten Grenzen, für die sie bei einer Kohlenart gültig sind, vielleicht keiner Bestätigung mehr bedurft.

Tabelle 48.

Adsorbierender Stoff: reinste Tierkohle (Merck[1]).

Essigsäure in Wasser bei 25°. $v = 50$ $a = 2{\cdot}805$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}485$.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert von $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 2·471<br>2·676 | 0·09950 | 0·06534<br>0·06343 | 8·51<br>8·42 | 8·47 | 8·28 |
| 2·092<br>2·309 | 0·15784 | 0·11930<br>0·11470 | 6·69<br>6·92 | 6·81 | 6·64 |
| 2·389 | 0·28115 | 0·22165 | 4·98 | 4·98 | 5·08 |

[1]) Die Tierkohle war nochmals mit Wasser ausgekocht und dann bei 200° getrocknet worden; sie gab den gleichen $\lambda$-Wert wie eine Probe der nicht nochmals gereinigten, aber bei 200° getrockneten Tierkohle gleicher Herkunft: nämlich 8·47 statt 8·57 für 0·0995 normale Essigsäurelösung.

| $m$ | $\frac{a}{v}$ | $c$ | $\lambda$ (beob.) | Mittelwert $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 2·415<br>2·478 | 0·36729 | 0·29547<br>0·29435 | 4·50<br>4·47 | 4·49 | 4·49 |
| 2·414<br>2·585 | 0·56911 | 0·48083<br>0·47446 | 3·49<br>3·52 | 3·51 | 3·66 |
| 2·238<br>2·334 | 1·6242 | 1·5006<br>1·5020 | 1·77<br>1·67 | 1·72 | — |

Auch hier ist die Kurve gegen die $\frac{a}{v}$-Achse deutlich konkav.

Es sei noch erwähnt, dass gelegentlich eine Knochenkohle von Kahlbaum geprüft wurde, die in groben Stücken geliefert worden war. Nach dem Pulvern ergab sie in Essigsäurelösung der Konzentration 0·0995 einen $\lambda$-Wert von bloss 2·80 (statt 8·60 für Tierkohle, bzw. 10·4 für Blutkohle); von dieser Grössenordnung dürfte die Adsorption der gewöhnlich im Laboratorium benutzten Knochenkohle sein.

Auch mit andern adsorbierenden Stoffen wurden Versuche angestellt; es ergab sich aber, dass Quarz, Kaolin (von Merck) und Schwerspat (selbst bereitet) für die hier untersuchten Lösungen ein ganz unverhältnismässig geringeres Adsorptionsvermögen besassen[1]; die Konzentrationsänderungen betrugen weniger als 1% (bei etwa 2 g des adsorbierenden Stoffes in 50 ccm Lösung). Platinschwarz (von Heraeus bezogen) adsorbierte etwas stärker; hier aber ist die grosse Dichte des Stoffes unbequem; denn falls die Korngrösse des Schwarzes die gleiche ist, wie die der Kohle (was recht wahrscheinlich ist), so müsste man die etwa 15fache Menge benutzen, um die gleiche Oberflächenentwicklung und damit entsprechende Adsorption zu erzielen. Es wurden daher vorerst keine Versuche in dieser Richtung angestellt.

---

## C. Theoretischer Teil.

### I. Die Gestalt der Adsorptionsgleichung.

Die frühern Theorien der Adsorption suchten diese entweder auf die Eigenschaften einer unter höhern Druck befindlichen Oberflächenschicht [Lagergren[2], Parks[3] u. a.] oder auf die Vorgänge der Benetzung [Quincke[4], J. J. Thomson[5] u. a.] zurückzuführen.

[1] Siehe auch S. 465, Anmerkung 1.
[2] Bigh. t. k. Svenska Vet. Ak. Handl. **24**, 2, No. 4 und 5 (1899).
[3] Phil. Mag. **4**, 240 (1902) und **5**, 517 (1903).
[4] Wied. Ann. **2**, 145 (1877).
[5] Thomson und Monckman, Proceed. of the Camb. Philos. Soc. **6** (1889).

Was die erste Anschauungsweise betrifft, so ist sie an sich zweifellos berechtigt. Gelingt es, sachgemässe Annahmen zu machen über die Druckvolumenverhältnisse an der Oberfläche „fest-flüssig" [wie sie etwa neuerdings Bakker[1]) für die Oberfläche „flüssig-gasförmig" gemacht hat], so steht eine Behandlung der Adsorption von diesem Standpunkt aus nichts im Wege; nur die Wahl einer geeigneten Zustandsgleichung für die Oberflächenschicht erscheint vorerst schwierig. Lagergren, dessen Ansichten Ostwald[2]) eingehend kritisiert hat, betrachtet die Oberflächenschicht einfach als eine Flüssigkeitshaut unter höherm Druck. Diese Ansicht scheint trotz Ostwalds Einwände etwas richtiges an sich zu haben, wie man später sehen wird. Irrtümlich ist es jedenfalls, wenn Lagergren zur Beantwortung der Frage: Welcher gelöster Stoff wird in den Raum höhern Druckes zu dringen bestrebt sein? das van 't Hoff-Le Chateliersche Prinzip in der Weise anwendet, dass er Stoffe, die unter Druck löslicher sind, an die Oberfläche gehen lässt, und umgekehrt. Von Löslichkeit kann streng genommen natürlich nur bei Anwesenheit des festen Stoffes die Rede sein; hier muss es also heissen: Solche Stoffe sind bestrebt, in den Raum höhern Drucks zu dringen, die die Kompressibilität der Lösung erhöhen und das Volumen derselben verkleinern. Die entsprechenden Gleichungen hat im Grunde J. J. Thomson[3]) bereits abgeleitet. Wie aber schon gesagt wurde, stösst ein Versuch, die Adsorptionserscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus zu erklären, vorläufig auf manche Schwierigkeit.

Quincke und Thomson führen die Adsorption auf Benetzungsvorgänge zurück, was unter Umständen richtige Resultate bringen kann, stets aber mit Unsicherheiten behaftet ist.

Der Vorgang der Benetzung wird bisher immer durch die Wechselwirkung dreier Oberflächenspannungen beschrieben: der Oberflächenspannung „fest-gasförmig" (*sg*), „fest-flüssig" (*sf*) und „flüssig-gasförmig" (*fg*). Alle drei sind positiv: von (*fg*) ist dies wohl bekannt; dass (*sg*) positiv ist, folgt daraus, dass kleine Kristalle einen grössern Dampfdruck haben als grosse, und dass man amorphe feste Stoffe stetig aus Flüssigkeiten durch Abkühlen erhalten kann. Da Flüssigkeiten positive Oberflächenspannungen gegen Gase haben, und die Oberflächenspannungen mit sinkender Temperatur wachsen, ergibt sich im allgemeinen ein positiver Wert von (*sg*), der grösser ist als (*fg*). Ähnliche Gründe gelten für (*sf*):

[1]) Diese Zeitschr. **56**, 95 (1906).
[2]) Diese Zeitschr. **32**, 174 (1900).
[3]) Applicat. of dynamics to phys. and chem. S. 237 bis 240.

kleine Kristalle sind löslicher als grosse, und man kann die gleiche Überlegung, wie sie eben für eine Flüssigkeit und ein Gas angewandt wurde, auf zwei nicht mischbare durch eine von einer positiven Oberflächenspannung beherrschten Oberfläche getrennten Flüssigkeiten anwenden, indem man die eine durch Abkühlen in einen amorphen festen Stoff verwandelt[1]).

Bei der Benetzung verschwindet die Oberfläche „fest-gasförmig", und es entstehen zwei neue Oberflächen „fest-flüssig" und „flüssig-gasförmig". Da der Vorgang freiwillig verläuft, Arbeit also dabei gewonnen wird, da ferner die Oberflächengrösse unverändert bleibt, und die Oberflächenarbeiten die Produkte aus Oberflächengrösse und -spannung sind, folgt als die Benetzung bedingende Gleichung:

$$(sg) > (sf) + (fg). \qquad (6)$$

Aus dieser Gleichung ersieht man, dass Flüssigkeiten mit kleiner $(fg)$, falls die $(sf)$ nicht zu verschieden sind, besser benetzen und Flüssigkeit mit einer grössern $(fg)$ von einer Oberfläche verdrängen werden. Dem entspricht, dass wenig „kohärente" Flüssigkeiten [d. h. Flüssigkeiten mit kleiner $(fg)$] wie Äther, Alkohol, Benzol und andere stark kohärente wie Wasser, Glycerin u. a. von Oberflächen verdrängen. Ist nun eine Lösung weniger kohärent als das reine Lösungsmittel, so wird man erwarten dürfen, dass die Lösung das reine Lösungsmittel von der Oberfläche verdrängen wird, d. h. der gelöste Stoff wird adsorbiert. Die Anschauungen Quinckes[2]) und Thomsons[3]), auf die ich nicht näher eingehen will, unterscheiden sich vor allem dadurch von der eben skizzierten qualitativen Betrachtungsweise, dass sie endliche Randwinkel annehmen; statt der obigen Ungleichung ergibt sich eine Gleichung, aus der eine Beziehung zwischen den Oberflächenspannungen $(sf)$ und $(fg)$ folgt. Als entscheidend für die Adsorption wird die Oberflächenspannung „fest-flüssig" angesehen, auf deren Grössenfolge aus den Benetzungserscheinungen, Randwinkel usw. geschlossen wird. Da die Existenz eindeutig definierter Randwinkel mit Recht bezweifelt wird, erscheint diese Schlussweise unsicher. Richtig ist es aber jedenfalls, wenn die Oberflächenspannung „fest-flüssig"[4]) als Erklärungsgrundlage

---

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II[2], 2. Aufl., S. 237—238; und auch Quincke, Wied. Ann. 2, 145 (1877).

[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

[4]) Gegen die Anwendung dieser Grösse scheint eine gewisse Voreingenommenheit zu herrschen. Es sei aber bemerkt, dass, wenn man die Oberfläche „fest-flüssig" als Sitz einer potentiellen Energie ansieht, was aus Stetigkeitsgründen notwendig ist, und allein schon aus Analogie mit den andern Oberflächenerscheinungen be-

genommen wird, denn sie ist die einzige Grösse, die sich bei dem Adsorptionsvorgang ändert. Man kann ja das Adsorptionsgleichgewicht erreichen, ohne dass man die Lösung den adsorbierenden Stoff benetzen lässt. Es tritt derselbe Endzustand ein, wenn man das Lösungsmittel benetzen lässt und dann erst den adsorbierbaren Stoff auflöst. Es erscheint also zweckmässig, die ganze Betrachtung auf dieser Oberflächenspannung $(sf)$ aufzubauen.

Diese Oberflächenspannung ist allerdings nur in einigen wenigen Fällen gemessen worden[1]); man weiss mit Sicherheit nur von ihr, dass sie positiv ist; nichtsdestoweniger lassen sich mit ihr ziemlich weitgehende Schlüsse über die Adsorptionserscheinungen ziehen. Dies wird dadurch möglich, dass, sofern es sich nur um gut definierte Gleichgewichte handelt, wie das hier der Fall ist, und man zur Beschreibung der Vorgänge geeignete Grössen benutzt, die Thermodynamik ziemlich viel vorauszusagen gestattet. Unter den vorliegenden Bedingungen lässt sich folgendes schliessen: Die Oberflächenenergie an der Grenzfläche „fest-flüssig" strebt als potentielle Energie einem Minimum zu; da die Oberflächengrösse sich nicht ändern kann, wird sich nur die Spannung $(sf)$ zu verkleinern suchen. Hieraus folgt, dass, wenn ein gelöster Stoff die Spannung $(sf)$ mit steigender Konzentration in der Lösung verringert, er das Bestreben haben wird, seine Konzentration an der Oberfläche zu vermehren. Mit andern Worten: Erniedrigt ein Stoff in Lösung die Spannung „fest-flüssig", so wird er adsorbiert werden und umgekehrt.

In analytischer Form lässt sich dies Ergebnis am einfachsten aus der von Gibbs[2]) gegebenen Gleichung ableiten:

$$d\sigma = \eta_s dt - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \cdots$$

ableiten; hier ist $\sigma$ allgemein eine Oberflächenspannung, $\eta_s$ der Überschuss der Entropie, den die an der Oberfläche befindliche Masse besitzt, verglichen mit der Entropie, die sie haben würde, falls sie sich homogen bis zur Grenzfläche ausdehnte, und zwar diesen Überschuss auf die Oberflächeneinheit gerechnet; $t$ ist die Temperatur, $\Gamma_1$ die Menge des ersten Stoffes (des Lösungsmittels), die sich in der Oberfläche mehr be-

---

rechtigt erscheint, die einzige Annahme, die noch in einer Oberflächenspannung $(sf)$ drin steckt, die ist, dass die Kapazitätsgrösse der Oberflächenenergie der Oberflächengrösse proportional ist; dies ist aber wohl ebenso wahrscheinlich, als wenn man die chemische Energie eines Stoffes als seiner Menge proportional annimmt.

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 495 (1900), und Hulett, Diese Zeitschr. **37**, 385 (1901).

[2]) Thermodyn. Studien Seite 271.

findet, als wenn sich derselbe in gleichmässiger Dichte bis zur Trennungsfläche ausbreitete, und zwar auch auf die Oberflächeneinheit berechnet; $\Gamma_2$ ist die gleiche Grösse für den zweiten Stoff (den gelösten Stoff); $\mu_1$ und $\mu_2$ sind die chemischen Potentiale.

Bei konstanter Temperatur und Vernachlässigung der Verdichtung des Lösungsmittels[1]) ergibt sich:

$$\Gamma_2 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}.$$

Setzt man unter Anwendung des van't Hoffschen Gesetzes für verdünnte Lösungen:

$$d\mu_2 = RT\frac{dC}{C},$$

so erhält man:

$$\Gamma_2 = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}.\ ^{2)} \qquad (7)$$

Diese Gleichung spricht den oben aufgestellten Satz aus: Nimmt eine beliebige Oberflächenspannung mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes ab, so ist der Überschuss desselben $\Gamma_2$ an der Oberfläche positiv, d. h. der gelöste Stoff wird adsorbiert und umgekehrt.

Um auf Grund dieser Gleichung (7) zu Formeln zu gelangen, mit deren Hilfe sich die beobachteten Adsorptionserscheinungen ausdrücken lassen, müsste die Abhängigkeit der Oberflächenspannung (*sf*) von der Konzentration der Lösung bekannt sein.

Dies ist nun nicht der Fall; man kann aber umgekehrt die empirisch gefundenen Beziehungen mit der thermodynamisch gegebenen Gleichung (7) verknüpfen und zusehen, ob die Abhängigkeit der Oberflächenspannung (*sf*) von der Konzentration usw., zu der man so gelangt, wahrscheinlich ist, und so eine Erklärung für die Gestalt der Adsorptionsgleichung gewinnen. Solches gelingt, wenn man aus Gleichung (7) und (4) die adsorbierte Menge $x$ eliminiert.

Um dies zu erreichen, bedenke man, dass $\Gamma_2$ gleich der in der Oberflächeneinheit wirklich vorhandenen Menge $\frac{x}{\omega}$ ist ($\omega$ ist wieder die Grösse der Oberfläche), vermindert um die pro Oberflächeneinheit berechnete Menge, die dort wäre, wenn keine Adsorption stattfände. Da dann im Volumen $v$ die Menge $a$ sich befände, ist im Volumen der

---

[1]) Gibbs, loc. cit. Seite 277.

[2]) Siehe über die Ableitung entsprechender Formeln: J. J. Thomson, Applications of dynamics to physics and chemistry Seite 191, ferner Warburg (Wied. Ann. **41**, 14. 1890) und Emslander und Freundlich [Diese Zeitschr. **49**, 319. Anmerk. 3 (1904)].

Oberflächenschicht $\omega . \tau$ (wo $\tau$ die Dicke der letztern bedeutet), $\frac{a.\omega.\tau}{v}$; also ist $\Gamma_2 = \frac{x}{\omega} - \frac{a\tau}{v}$, folglich Gleichung (7) nach $x$ aufgelöst:

$$x = -\frac{C.\omega}{R.T} \frac{d\sigma}{dC} + \frac{a.\omega.\tau}{v}.$$

Gleichung (4) nach $x$ aufgelöst, ergibt:

$$x = a\left(1 - e^{-\alpha \cdot \frac{m}{v}\left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}}\right).$$

Entwickelt man den Exponentialausdruck in eine Reihe unter Vernachlässigung der höhern Glieder (was für kleine Konzentrationen zulässig ist) und bedenkt ferner, dass $\frac{a}{v} = C$ (bei variablem $a$ und $v$), und dass $m = \delta.\omega$ ist (wo $\delta$ eine von der Feinheit der Kohle abhängige Konstante ist), so ergibt sich die Differentialgleichung:

$$\frac{d\sigma}{dC} = \tau.R.T - \alpha.\delta.R.T.C^{-\frac{1}{n}},$$

integriert ergibt sich:

$$\sigma = \sigma_0 + A.C - B \cdot \frac{n}{n-1} C^{1-\frac{1}{n}}, \tag{8}$$

wo $A = \tau.R.T$ und $B = \alpha.\delta.R.T$[1]) ist; $\sigma_0$ bedeutet die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels.

Die Abhängigkeit einer Oberflächenspannung „fest-flüssig" von der Konzentration einer Lösung ist nun, wie gesagt, nicht bekannt. Wohl aber sind, wie später gezeigt werden wird, die verschiedenen Arten der Oberflächenerscheinungen einander so ähnlich, dass man Schlüsse, die bei der einen gezogen wurden, auf die andere übertragen darf. Man könnte so versuchen, das Sinken der Oberflächenspannung von Wasser gegen Luft bei Zusatz von kleinen Fettsäuremengen durch eine Gleichung der Form (8) auszudrücken. Dies gelingt tatsächlich; es sind $\sigma_0$ und $A$ vorgeschrieben; letzteres wird — alles absolut und in Zentimetern gerechnet — gleich 24780, wenn man die Dicke der Oberflächenschicht gleich der molekularen Wirkungssphäre ca. $10^{-6}$ cm setzt. Durch Probieren findet

---

[1]) Es sieht aus, als ob $B$ und damit $\sigma$ von der Feinheit der Kohle (von $\delta$) abhängig wäre, was natürlich unmöglich ist. Man muss aber sich erinnern, dass $\alpha$ (der Adsorptionswert $\lambda$ für die Konzentration 1) der Feinheit der Kohle proportional wächst; da die Grösse $\delta$ der Verteilung umgekehrt proportional ist, hebt sich dieser Einfluss notwendig heraus, und es bleibt nur die durch $\alpha$ ausgedrückte Eigentümlichkeit der Kohlenart, des gelösten Stoffes usw. übrig.

man zueinander passende Werte von $B$ und $n$. Die von Drucker[1]) beobachteten Oberflächenspannungen verdünnter Lösungen von Propionsäure in Wasser bei 25° lassen sich so mittels einer Formel:

$$\sigma = 71{\cdot}68 + 24780\,C - 6419\,.\,1{\cdot}342\,.\,C^{0{\cdot}745}$$

berechnen, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 49.

| $C$ | $\sigma$ (beob.) | $\sigma$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0 | 71·68 | — |
| $\frac{0{\cdot}1332}{1000}$ | 64·16 | 63·8 |
| $\frac{0{\cdot}2583}{1000}$ | 59·46 | 59·8 |
| $\frac{0{\cdot}7909}{1000}$ | 48·81 | 49·2 |
| $\frac{1{\cdot}335}{1000}$ | 43·66 | 42·5 |

Ich lege einem so weitgehenden Analogieschluss natürlich kein besonderes Gewicht bei und möchte die Berechnung vor allem auch als Illustration dazu betrachtet wissen, welcher Art die durch Gleichung (8) ausgedrückte Beziehung ist. Worauf es ankommt, und was sich als Ergebnis dieser Überlegung behaupten lässt, ist aber folgendes:

Das, was für die Adsorptionserscheinungen am typischsten ist, die grossen Werte des „Adsorptionskoeffizienten" bei kleiner Konzentration in der Lösung (siehe Fig. 1), bzw. das starke Sinken der $\lambda$-Werte (siehe Fig. 3) lässt sich darauf zurückführen, dass die Oberflächenspannung „fest-flüssig", wie es für Oberflächenspannungen charakteristisch ist, durch kleine Mengen gelöster Stoffe relativ am stärksten erniedrigt wird.

Weshalb die Oberflächenspannungskonzentrationsfunktion häufig eine solche Gestalt hat, ist eine Frage für sich, deren Beantwortung nicht ganz einfach ist; denn, molekulartheoretisch gesprochen, handelt es sich um Änderungen der Grösse $a$ in der van der Waalsschen Zustandsgleichung unter dem Einfluss eines zweiten gelösten Stoffes. Hier treten Grössen $a_{1\cdot 2}$ usw. auf, deren experimentelle Behandlung bisher kaum geglückt ist.

Nichtsdestoweniger mag hier auf eine Überlegung von Gibbs[2])

[1]) Diese Zeitschr. **52**, 641 (1905). Es muss bemerkt werden, dass dort die angegebenen absoluten Werte für die Oberflächenspannung versehentlich in einem falschen Masse angeführt sind, worauf mich Herr Dr. Drucker aufmerksam gemacht hat. Man erhält die richtigen Werte durch Multiplikation mit 0·981.

[2]) Thermodyn. Studien S. 321.

hingewiesen werden, die diese Tatsache, wenn nicht erklärt, so doch als wahrscheinlich voraussehen lässt, und die auch sonst mannigfache Anwendung gestattet. Gibbs macht darauf aufmerksam, dass kleine Mengen eines gelösten Stoffes wohl die Oberflächenspannung stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen können. Denn erhöht ein gelöster Stoff in kleiner Menge die Oberflächenspannung, so nimmt die an sich schon kleine Konzentration desselben an der Oberfläche ab: seine „Oberflächenspannung erhöhende" Wirksamkeit trägt also in sich einen entgegenwirkendes Moment; erniedrigt aber ein gelöster Stoff die Spannnung, so wird seine Konzentration an der Oberfläche grösser, die Spannung sinkt bis zu einer gewissen Grenze weiter. Es lässt sich also eine starke Erniedrigung einer Oberflächenspannung durch kleine Mengen eines gelösten Stoffes als durchaus wahrscheinlich betrachten[1]). Der folgende Abschnitt wird eine Reihe Anwendungen dieses Satzes bringen.

Diese Überlegungen beantworten nur die Frage, warum die $\frac{x}{m}$-$c$-Kurven so stark ansteigen (siehe Fig. 1), bzw. die $\lambda$-$\frac{a}{v}$-Kurven so stark fallen (siehe Fig. 3), nicht aber, warum bei konstantem $\frac{a}{v}$ und wechselndem $m$ die Beziehung:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x}$$

gilt. Die Ursache hiervon wird sich bequemer erörtern lassen, wenn eine Reihe anderer Punkte angeführt worden sind; sie soll daher an einer spätern Stelle zur Sprache kommen.

## II. Stöchiometrie der Adsorption.

Ein Dreifaches ist hier zu berücksichtigen: Abhängigkeit vom Lösungsmittel, vom gelösten Stoff und von der adsorbierenden Oberfläche. Die beiden ersten Einflüsse lassen sich bequem gemeinsam behandeln.

[1]) Es sei daran erinnert, dass die durch die meisten Methoden gemessenen Oberflächenspannungen von Lösungen „statische" sind, d. h. bei ihnen haben sich schon die Konzentrationsänderungen eingestellt, die Erniedrigungen sind entsprechend vergrössert. Nur die Methoden der schwingenden Strahlen [siehe u. a. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **29**, 71 (1879) u. **34**, 130 (1882)] und der Strahlhöhe [Dupré, Ann. Chim. Phys. (4) **7**, 422 (1866)] geben durchaus „dynamische" Werte. So sank statisch gemessen die Oberflächenspannung von Wasser auf Zusatz von $^1/_{5000}$ seines Gewichts an Seife von 7·01 mg/mm auf 3·67 mg/mm (Dupré, loc. cit. S. 409), während sie nach der Strahlhöhenmethode unverändert blieb [Dupré, Ann. Chim. Phys. (4) **9**, 379 (1866)]. Ich möchte noch darauf hinweisen, dass die Oberflächenspannungskonzentrationskurve, wie sie Dupré (loc. cit. **7**, 409) für eine Seifenlösung angibt, sich sicher nach einer Gleichung (8) berechnen lässt.

a. Abhängigkeit vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff.

Man kommt am besten zum Ziel, wenn man danach fragt, welchen Verlauf wird die $(sf)$-Kurve für die Gemische zweier Lösungsmittel haben? Von den drei einfachsten möglichen Formen, der einsinnigen, der mit einem Maximum und der mit einem Minimum, wie sie Fig. 5 zeigt, ist die mit einem Maximum am unwahrscheinlichsten. Denn wie wir eben gesehen haben, können kleine Zusätze eines zweiten Stoffes eine Oberflächenspannung nur wenig erhöhen; ein starkes Ansteigen, wie es ein ausgeprägtes Maximum erfordern würde, ist also im allgemeinen nicht möglich. Im Einklange hiermit steht die Tatsache, dass eine negative Adsorption, wenn sie überhaupt vorkommt, nur sehr klein sein kann. In der Tat habe ich nur positive Adsorptionen beobachtet, und die wenigen negativen, die Lagergren[1]) in wässerigen Salzlösungen gefunden hat, sind ausserordentlich klein.

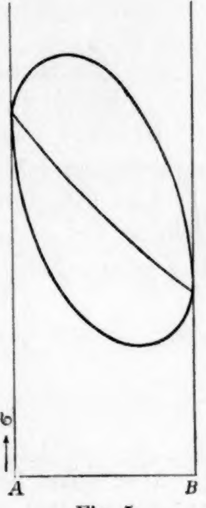


Fig. 5.

Da die eben benutzte Überlegung für Oberflächenspannungen im allgemeinen gilt, kann man ihre Richtigkeit auch an Oberflächenspannungen $(fg)$ prüfen. Es ist mit Hinblick hierauf charakteristisch, dass bisher nur bei Schwefelsäure-Wassermischungen[2]) ein Maximum der Oberflächenspannung bei einer Zusammensetzung von $H_2SO_4 + 5H_2O$ gefunden wurde; es handelt sich also wohl um das Auftreten eines Hydrates von besondern Eigenschaften. Wichtig ist aber, dass, wie man deutlich aus der von Christoff[3]) gegebenen Kurve ersieht, an beiden Enden in der Nähe der reinen Lösungsmittel Wendepunkte auftreten: das Ansteigen ist also zuerst sehr gering.

Dagegen sind nach der auf Seite 428 erwähnten Gibbsschen Überlegung Kurven mit einem Minimum zu erwarten, und solche sind nun tatsächlich sehr häufig. So gibt Whatmough[4]) folgende Paare dieses Typus an:

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Siehe Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29**, 165 (1886). Vermutlich wird auch das von Aten [Diese Zeitschr. **54**, 124 (1906)] untersuchte Gemisch Pyridin—Methyljodid, ein Maximum zeigen, da die entstehende Verbindung salzartigen Charakter hat und dementsprechend eine grössere Oberflächenspannung zeigen wird als die Komponenten.

[3]) Diese Zeitschr. **55**, 622 (1906).

[4]) Diese Zeitschr. **39**, 129 (1902).

Toluol—Xylol,
Äthylacetat—Amylalkohol,
Schwefelkohlenstoff—Dichloräthylen,
Essigsäure (wohl auch andere Fettsäuren) —Jodäthyl,
„ ( „ „ „ „ ) —Tetrachlormethan,
„ ( „ „ „ „ ) —Benzol,
„ ( „ „ „ „ ) —Chloroform,
Tetrachlormethan—Chloroform,
Benzol—Jodäthyl.

Drucker[1]) fand bei Gemischen von Wasser und Valerian-, bzw. Isovaleriansäure Minima.

Eine ausgesprochene Neigung zur Bildung eines Minimums (vielleicht ist ein solches nur deshalb nicht beobachtet worden, weil es in allzu grosser Nähe der einen Komponenten lag) zeigen:

Fettsäuren—Wasser,
Äther—Schwefelkohlenstoff,
Äther—Benzol,
Chloroform—Schwefelkohlenstoff,
Benzol—Chloroform,
Benzol—Schwefelkohlenstoff.

Aber selbst bei Gemischen, deren Verlauf dem geradlinigen sich nähert, lassen bei genauerm Zusehen erkennen, dass die beobachteten $\sigma$-Werte so gut wie durchweg unter den nach der Mischungsregel berechneten liegen; also auch hier die Tendenz zu einem Minimum. Dieses findet sich bei fast allen von Linebarger[2]) und Herzen[3]) untersuchten Gemischen, so z. B. bei:

Äthylbenzoat, bzw. Terpentin—Toluol,
Anilin, bzw. Dimethylanilin—Toluol,
Äthylacetat—Benzol, bzw. Nitrobenzol, bzw. Dimethylanilin

und viele mehr.

Man darf also sagen: Das an sich wahrscheinliche Auftreten eines Minimums, bzw. die Neigung dazu ist bei der Oberflächenspannung (*fg*) von Gemischen weitgehend vorhanden.

Dies Ergebnis kann man nun wieder auf die Oberflächenspannung (*sf*) übertragen (dass die Oberflächenerscheinungen verschiedener Art einander ausserordentlich ähnlich sind, soll später, wie schon erwähnt, noch näher erläutert werden). Nehmen wir zunächst eine Minimumkurve an, so ergibt sich daraus das nicht ganz uninteressante Resultat: Der Stoff *A* wird in grossen Verdünnungen im Lösungsmittel

[1]) Loc. cit.
[2]) Amer. Journ. of Science (4) **2,** 226 (1896).
[3]) Arch. d. Genève (4) **14,** 232 (1902).

$B$ adsorbiert werden, und $B$ umgekehrt im Lösungsmittel $A$, denn je beide erniedrigen die Oberflächenspannung je der reinen Medien. Dass dieses zutrifft, geht aus den Versuchen mit Essigsäure und Anisol hervor: es wurde Essigsäure in Anisol adsorbiert und auch umgekehrt, Anisol in Eisessig. Man kann weiter kaum bezweifeln, dass Äther bei seiner kleinen Spannung $(fg)$ (siehe Seite 423) Essigsäure von Oberflächen verdrängt, also adsorbiert wird; Essigsäure wird aber auch in Äther absorbiert (siehe Seite 414). Ähnliches gilt für Essigsäure—Benzol.

Für die nächsten Überlegungen braucht die Oberflächenspannungskonzentrationskurve kein ausgesprochenes Minimum zu haben. Es genügt, wenn sie unterhalb der geraden Verbindungslinie der Oberflächenspannungen der reinen Lösungsmittel verläuft. Diese Gestalt erklärt zunächst einmal, warum bei grössern Werten von $\frac{a}{v}$ Gleichung (4) nicht mehr gilt, mit andern Worten, warum die $\lg\lambda$-$\lg\frac{a}{v}$-Kurve gegen die $\lg\frac{a}{v}$-Achse konkav ist. Gleichung (8) gilt, wie wir sahen, nur für verdünnte Lösungen, und das gleiche folgt somit für Gleichung (4). Nur dort gewahren wir das starke Abnehmen der Ordinaten, wie es durch die genannte Funktion bedingt ist. Früher oder später biegt sich die $(sf)$-Kurve um, die genannte Funktion genügt also nicht mehr zu ihrer Beschreibung. Das Umbiegen bedingt aber nichts anderes, als eine gegen sonst verringerte Abnahme der Spannung mit zunehmender Konzentration; dementsprechend wird die Adsorption geringer, die $\lambda$-Werte werden kleiner: wir haben nichts anderes als die eben erwähnte Neigung der $\lg\lambda$-$\lg\frac{a}{v}$-Kurve, gegen die $\lg\frac{a}{v}$-Achse konkav zu werden.

Wie sich verschiedene gelöste Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln verhalten, ersieht man am besten aus einer graphischen Darstellung. In Fig. 6 sind eine Anzahl Oberflächenspannungskonzentrationsdiagramme ineinander geschoben worden, derart, dass der Massstab der Ordinate (des $\sigma$) unverändert bleibt, der Massstab der Konzentration aber (Mol pro Mol) bei jedem Paar anders ist, z. B. zwischen Wasser—Benzol doppelt so gross wie zwischen Wasser—Schwefelsäure und so fort. Es sei bemerkt, dass wie bei den gerade vorausgehenden Überlegungen keine Minimumkurven vorausgesetzt sind, sondern nun solche, die unter der geraden Verbindungslinie verlaufen, und ferner, dass die

hier angegebene Reihenfolge der Flüssigkeiten später erst näher begründet wird[1]). Aus der Fig. 6 ergeben sich folgende Sätze:

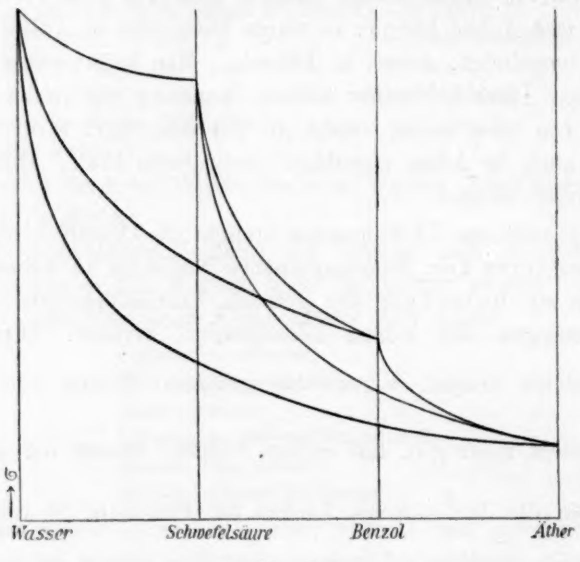



Fig. 6.

1. Im allgemeinen erniedrigt ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung $(sf)$ eines Lösungsmittels, um so stärker, wird also umso stärker adsorbiert, je kleiner seine Oberflächenspannung ist.

2. In Stoffen mit kleinen $(sf)$, die also selbst in Medien mit grossem $(sf)$ stark adsorbiert werden, müssen andere Stoffe schwach adsorbiert werden, und umgekehrt: in Stoffen, die in andern Medien mit grossen $(sf)$ schwach adsorbiert werden, müssen die meisten andern Stoffe [die mit kleinen $(sf)$] stark adsorbiert werden.

Es lässt sich also nach diesem letzten Satz aus der Reihenfolge, in der Stoffe z. B. in Wasser adsorbiert werden, schliessen, wie diese Stoffe sich als Medien verhalten müssen. Um dies experimentell prüfen zu können, sind zunächst in der folgender Tabelle die $\lambda$-Werte, welche ja bei gegebener Konzentration ein Mass für die Adsorption darstellen, für verschiedene Stoffe in

[1]) Die Kurven sind durchgezeichnet worden, als ob die angeführten Stoffe sich in allen Verhältnissen mischten; da es bei der folgenden Betrachtung nur auf die kurzen Strecken ankommt, die dicht bei den reinen Medien liegen, ist der ganze Verlauf in der Mitte gleichgültig.

Wasser bei einer Konzentration von 0·05 Mole (bzw. Äquivalent) im Liter zusammengestellt worden; diese wurden durch Inter-, bzw. Extrapolation aus den früher angeführten Werten erhalten[1]. Der Temperatureinfluss ist, wie man schon gesehen hat, so gering, dass man für diesen Vergleich billig Werte bei 0° neben solche bei 25° setzen darf.

Tabelle 50.

| Gelöster Stoff | $\lambda$ | |
|---|---|---|
| Ameisensäure | 12·5 | |
| Essigsäure | 15·6 | |
| Propionsäure | 23·9 | |
| Buttersäure | 40·6 | |
| Monochloressigsäure | 29·7 | |
| Dichloressigsäure | 30·8 | |
| Trichloressigsäure | 21 | (?) |
| Bernsteinsäure | 47·2 | |
| Citronensäure | 53 | |
| Benzoesäure | 140 | |
| *o*-Chlorbenzoesäure | 154 | |
| *o*-Nitrobenzoesäure | 87 | (?) |
| *m*-Nitrobenzoesäure | 204 | |
| Salicylsäure | 160 | (?) |
| Mellithsäure | 113 | |
| Mandelsäure | 54·6 | |
| Pikrinsäure | 50·0 | |
| Benzolsulfosäure | 21·1 | |
| Sulfanilsäure | 26·5 | |
| Chlor | 190 | |
| Brom | 177 | |
| Phenylthioharnstoff | 89 | (?) |

Dieser Tabelle muss noch hinzugefügt werden:

Stark dissociierte Stoffe, Salze (speziell anorganische), hydroxylhaltige Körper (Zucker) usw.

werden sehr schwach adsorbiert ($\lambda$ so gross oder kleiner als $\lambda_{\text{Ameisensäure}}$).

Stoffe, die Wasser von Oberflächen verdrängen, Äther, Benzol usw., sind als gut adsorbierbar anzusehen.

Es mag hier erwähnt werden, dass, um diese letzte Erscheinung deutlich zu erkennen, Versuche am geeignetsten sind, bei denen man den pulverförmigen, adsorbierenden festen Stoff mit den beiden Flüssigkeiten, sofern sie nicht mischbar sind, schüttelt. Die besser benetzende

[1]) Man hätte auch $\alpha$, d. h. $\lambda$ für $\frac{a}{v} = 1$, benutzen können; dann hätte man aber die meisten Werte allzuweit extrapolieren müssen.

(also auch stärker adsorbierbare) Flüssigkeit hält den festen Stoff an der Grenzfläche fest. Solche Versuche wurden mit der benutzten Blutkohle angestellt und zeigten, dass, wie zu erwarten, Äther, Benzol usw. besser benetzten.

Kurz zusammengefasst: Auf die Adsorption in Wasser wirken benachteiligend: Neigung zur Dissociation, Anhäufung von *OH*-Gruppen, die Sulfogruppe; auf die Adsorption in Wasser wirken begünstigend: die Phenylgruppe, zum Teil wohl auch die Halogene, die Nitrogruppe u. a., sofern sie nicht die Dissociation zu stark erhöhen; man beachte:

$$\lambda_{\text{Monochloressigsäure}} > \lambda_{\text{Essigsäure}}, \quad \lambda_{o\text{-Chlorbenzoesäure}} > \lambda_{\text{Benzoesäure}}.$$

Der oben ausgesprochene zweite Satz berechtigt zu folgendem Schluss: In organischen Lösungsmitteln wird die Adsorption gering sein; in Lösungen von Glycerin, in konzentrierter Schwefelsäure wird sie so gross, wenn nicht grösser als in Wasser sein (Voraussetzung ist natürlich, dass sich die benachteiligende Wirkung der Sulfogruppe auch in der Schwefelsäure wiederfindet, was zu erwarten ist; findet sich ja auch die Eigenschaft des Chlors, stark adsorbiert zu werden, in den chlorsubstituierten Säuren wieder).

Die Tatsachen geben diesen Erwartungen recht. In den nachfolgenden Tabellen sind die $\lambda$-Werte verschiedener Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln verglichen, und zwar sind die Konzentrationen in Molen pro 200 Mole Lösungsmittel gerechnet. Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die $\lambda$-Werte gleichfalls umzurechnen sind; wie leicht einzusehen ist, muss man die früher angegebenen Werte für jedes Lösungsmittel mit dem Verhältnis:

$$\frac{\text{Zahl der in 1000 ccm enthaltenen Mole}}{1000}$$

multiplizieren.

Tabelle 51.

| Essigsäure, gelöst in | $\lambda.10$ |
|---|---|
| Wasser | 3·20 |
| Benzol | 1·53 |
| Äther | 0·22 |
| Anisol | 0·995 |

Tabelle 52.

| Benzoesäure, gelöst in | $\lambda.10$ |
|---|---|
| Wasser | 25·1 |
| Benzol | 2·28 |
| Äther | 1·33 |
| Aceton | 1·13 |

Tabelle 53.

| Salicylsäure, gelöst in | $\lambda.10$ |
|---|---|
| Wasser | 28 (?) |
| Benzol | 3·79 |

Tabelle 54.

| Pikrinsäure, gelöst in | $\lambda.10$ |
|---|---|
| Wasser | 8·41 |
| Alkohol | 2·13 |
| Benzol | 1·71 |

Tabelle 55.

| Brom, gelöst in | $\lambda.10$ |
|---|---|
| konzentrierter Schwefelsäure | 12·0 |
| Wasser | 22·4 |
| Äther | 4·36 |

Dass die Temperatur nicht immer genau die gleiche ist, macht bei der Kleinheit ihres Einflusses auch hier wenig aus. Es liegt natürlich eine grosse Willkür darin, einfach alle Stoffe, gelöste wie Lösungsmittel, als monomolekular anzunehmen; da aber zur Zeit die Kenntnisse über die Association der Flüssigkeit nicht recht sicher sind, habe ich auf eine Einführung der letztern verzichtet. Ein Überschlag ergibt leicht, dass nur wenig dadurch geändert wird. Wenn man z. B. Wasser als trimolekular auffasst, so steigt wohl der Wert des $\lambda$ (es entspricht ja jetzt eine Lösung von 1 Mol auf 200 Mole einer verdünntern Lösung), aber der Faktor $\frac{\text{Molzahl in 1000 ccm}}{1000}$ wird kleiner, entsprechend der kleinern Molzahl, und beide Einflüsse kompensieren sich weitgehend; man erhält z. B. statt $\lambda = 25{\cdot}1$ für Benzoesäure in Wasser $\lambda = 17{\cdot}2$, was die ganze Gestalt der Erscheinung nicht erheblich ändert.

Bisher sind nur die Folgerungen gezogen worden, die sich für das Verhalten verschiedener Stoffe als Lösungsmittel aus ihrem Verhalten als gelöste Stoffe ziehen lassen. Nun handelt es sich weiter vor allem um die Frage: mit welchen andern Eigenschaften hängt ihre Oberflächenspannung gegen Kohle zusammen?

Um sie befriedigend beantworten zu können, muss man etwas weiter ausholen.

Die van 't Hoffsche Theorie der verdünnten Lösungen behandelt das Lösungsmittel mehr oder minder als blossen Raum, sie fordert, dass bei weiterer Verdünnung keine Volumenveränderung und keine Wärmetönung auftritt. Es existieren nun eine Reihe Eigenschaften (ich nehme als Beispiele wässerige Lösungen), die schon bei nicht allzugeringen Ver-

dünnungen erkennen lassen, dass die genannten Bedingungen nur für Grenzfälle gelten; diese Eigenschaften lassen sich daher nicht mit Hilfe der genannten Theorie leicht überschauen, sondern stören vielmehr häufig die auf Grund der letztern zu erwartenden Erscheinungen in entschiedener Weise. Zur oberflächlichen Kennzeichnung der genannten Eigenschaftsgruppe mag erwähnt werden, dass bei ihr allgemein die dissociierten, (vor allem) anorganischen Stoffe, die stark hydroxylhaltigen Stoffe und die Sulfogruppe in einem Sinne, organische Stoffe (vor allem aromatische), die Nitrogruppe und die Halogene im Gegensinne wirken; bei den anorganischen Salzen ist charakteristisch, dass der Einfluss der Anionen vorwiegend ist, und sich eine Reihenfolge:

$$(J' \rightarrow Br') \rightarrow NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4'' \rightarrow (CO_3'' \text{ usw.})$$

deutlich erkennen lässt. Als zu dieser Gruppe von Eigenschaften gehörend nenne ich:

1. Die Oberflächenspannung gegen Luft (bzw. den eigenen Dampf). Anorganische und organische Salze, Zucker usw. erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers oder lassen sie praktisch unbeeinflusst; organische Stoffe (auch die schwachdissociierten Säuren) erniedrigen sie; die Zunahme der Spannung in der Reihenfolge: $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$ ist recht ausgesprochen[1]).

2. Kompressibilität und Oberflächenspannung hat schon van der Waals derart zueinander in Beziehung gebracht, dass sie einander entgegengesetzt proportional sein sollten. Röntgen und Schneider[2]) fanden dies bei Salzlösungen und in weitem Bereich für Schwefelsäure und Wasser bestätigt; es scheint nirgends darauf hingewiesen zu sein, dass, wenn man von den stark associierten Flüssigkeiten absieht, diese Beziehung auch für die Spannungen und Kompressibilitäten der reinen Medien gilt. Versuche, die noch im Gange sind, scheinen jetzt schon endgültig zu zeigen, dass auch für Gemische organischer Flüssigkeiten dieser Zusammenhang zu recht besteht.

3. Die Löslichkeitsbeeinflussung[3]) schwerlöslicher Stoffe (Gase u. a.) durch andere gelöste Stoffe ist von Euler[4]) und Geffcken[5]) mit der Änderung der Kompressibilität, die letztere verursachen, in Beziehung gesetzt worden. Auch hier findet sich das additive Verhalten der Ionen, das Überwiegen des Anioneneinflusses, das Ansteigen der

[1]) Röntgen und Schneider, Wied. Ann. **29**, 165 (1886).
[2]) Loc. cit.
[3]) Literaturangabe bei Hoffmann u. Langbeck, Diese Zeitschr. **51**, 385 (1905).
[4]) Diese Zeitschr. **31**, 358 (1899).
[5]) Diese Zeitschr. **49**, 287 (1904).

löslichkeitserniedrigenden Wirkung in der Reihenfolge $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$; Skirrow[1]) und neuerdings Christoff[2]) zeigten, dass die Löslichkeitskurve von $CO$, bzw. $CO_2$ in Gemischen von organischen Flüssigkeiten der Kurve der Oberflächenspannung (*fg*) gegenüber sich „antibat"[3]) verhält; wo erstere ansteigt, sinkt letztere und umgekehrt; Kompressibilitäts- und Löslichkeitskurve scheinen sich dagegen, wie noch unvollendete Versuche beweisen, zu decken, was mit Notwendigkeit aus der oben genannten Beziehung zwischen Spannung und Kompressibilität hervorgehen würde. Die Löslichkeitserniedrigung bedingt die Ungültigkeit des Daltonschen Gesetzes in Lösungen in Widerspruch zu den Voraussetzungen van 't Hoffs; im Zusammenhange hiermit dürfte noch eine Reihe anderer Abweichungen von dem erwähnten Gesetz stehen; ich nenne da

4. die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen, auf Grund deren ja Jones und seine Mitarbeiter[4]) die Hydratation in wässerigen Lösungen zu berechnen suchen; kennzeichnend ist auch hier wieder, dass anorganische Salze und hydroxylhaltige Stoffe sich als anomal erweisen, organische Stoffe, auch schon die Fett- und Oxysäuren usw. dagegen als normal. Dies führt zu den

5. Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz im allgemeinen; diese treten am ausgeprägtesten bei den starken anorganischen Elektrolyten auf, vor allem bei den Salzen; starke organische Säuren, wie z. B. Pikrinsäure[5]), Trichloressigsäure[6]) u. a. gehorchen dem Gesetz noch recht weitgehend; ich halte es ferner auch für keinen Zufall, dass Biltz[7]) und Smits[8]) für $KNO_3$ und $CsNO_3$ eine Konstanz der Affinitätsgrösse erhalten konnten; das Nitration und das Cäsiumion sind nach Geffcken[9]) gerade die Ionen, welche die Löslichkeit eines Gases in Wasser am wenigsten ändern; das Nitration erniedrigt nach Röntgen und Schneider[10]) die Kompressibilität, erhöht die Oberflächenspannung kaum.

---

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 139 (1902).
[2]) Diese Zeitschr. **53,** 321 (1905) und **55,** 622 (1906).
[3]) Luther, Z. f. Elektroch. **12,** 97 (1906).
[4]) Siehe u. a. Diese Zeitschr. **49,** 385 (1904).
[5]) Rothmund und Drucker, Diese Zeitschr. **46,** 827 (1903).
[6]) Drucker, Diese Zeitschr. **49,** 562 (1904).
[7]) Diese Zeitschr. **40,** 185 (1902).
[8]) Diese Zeitschr. **51,** 33 (1905).
[9]) Loc. cit.
[10]) Loc. cit.

6. Auf den Kristallwassergehalt der Salze, den Jones[1]) mit den Gefrierpunktsanomalien in Beziehung setzt, will ich nicht näher eingehen.

7. Die Änderung des Dichtemaximums des Wassers hat Tammann[2]) in seinen Überlegungen über den Binnendruck mit der Kompressibilitätsänderung desselben verknüpft. In der Tat findet man bei beiden das additive Verhalten der Ionen, das Vorherrschen des Einflusses der Anionen und trotz mancher Umstellung im ganzen die gleiche Reihenfolge derselben. Die neuern Untersuchungen von Cinelli[3]), de Coppet[4]), Nort[5]) u. a. machen es wahrscheinlich, dass organische Stoffe meist das Dichtemaximum nur wenig ändern, Zucker, Glycerin dagegen stark u. a. m.

8. Die Dichte ist unglücklicherweise die Eigenschaft, auf der meistens Binnendrucktheorien aufgebaut wurden (Euler[6]), Traube[7])), die dann durch Gegner einer solchen Anschauung leicht widerlegt werden konnten; und doch hat schon Tammann[8]) zwingend gezeigt, dass die Änderungen des Volumens notwendig sehr verwickelt sein müssen. Zu der Gruppe dieser Eigenschaften gehört die Dichte allerdings durchaus.

9. Auch die innere Reibung muss in diesen Kreis gezogen werden; bei den additiven Ionenwirkungen[9]) findet sich wieder die Reihenfolge $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$, und zwar in diesem Sinne erhöhend; Anhäufung von $OH$ in einem Stoff (Zucker, Glycerin) bedingt das Gleiche. In diesem Zusammenhang ist die Beziehung zwischen den Temperaturkoeffizienten der Gaslöslichkeit und der innern Reibung in verschiedenen Medien, auf die Winkler[10]) hingewiesen hat, nicht ohne Bedeutung.

10. Die Dielektrizitätskonstante (damit auch der Brechungs-

---

[1]) Jones und Bassett, Diese Zeitschr. **52**, 231 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 676 (1893); **13**, 174, 543 (1894) und in den folgenden Jahrgängen.

[3]) Nuov. Cim. (4) **3**, 141 (1896).

[4]) Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 268 (1894); ferner Müller, Diese Zeitschr. **43**, 109 (1903).

[5]) Maandbl. v. Natuurw. **20**, 79 (1896); Ref. Beibl. **1898**, 18.

[6]) Loc. cit.

[7]) Siehe z. B. Boltzmann-Festschrift S. 430, dort auch weitere Zitate.

[8]) Diese Zeitschr. **21**, 529 (1896).

[9]) Wagner, Diese Zeitschr. **5**, 33 (1890).

[10]) Diese Zeitschr. **9**, 171 (1892); Berichtigung hierzu **10**, 144 (1892); ferner **55**, 344 (1906).

koeffizient[1]), vielleicht die Farbe[2])) dürfte auch dieser Gruppe zuzuzählen sein, mögen hier auch die Beziehungen weniger einfach liegen. Interessant ist es aber, dass nach den Untersuchungen Waldens[3]) die Einführung der Sulfo- (und *OH*-)Gruppe fast durchweg die Dielektrizitätskonstante und damit die Ionisierungsfähigkeit der Medien erhöht, die Phenylgruppe sie erniedrigt. Hesehus[4]) hat auch auf eine Parallelität zwischen Dielektrizitätskonstanten und Oberflächenspannungen hingewiesen.

11. Im engsten Zusammenhang mit dieser Erscheinungsgruppe stehen eine Reihe bei der Quellung auftretender Eigenschaften: ich erinnere nur daran, dass Salze sowohl bei der Erstarrung (Gelbildung) der Gelatine[5]), wie bei ihrer Quellung[6]) sich additiv verhalten, dass in beiden Fällen der Anioneneinfluss vorherrscht; dass bezüglich der Begünstigung sich die Anionen in der Reihenfolge $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$ anordnen, und zwar benachteiligen $NO_3'$ und $Cl'$ mit reinem Wasser verglichen, die Gelbildung und begünstigen in umgekehrter Reihenfolge die Quellung, während $SO_4''$ sich gerade entgegengesetzt verhält. Auch stark hydroxylhaltige Stoffe, wie Trauben- und Rohrzucker[7]), wirken der Quellung entgegen. Leick[8]) fand ferner, dass der Elastizitätsmodul von Gelatineplatten durch Nitrate und Chloride erniedrigt, durch Zucker, Glycerin und Sulfate (nicht stark) erhöht wird. Die drei eben genannten Eigenschaften lassen sich ausgezeichnet miteinander verknüpfen; was die Elastizität der Gelatine erhöht, muss bei ihr die Gelbildung fördern, das Aufquellen hindern und umgekehrt, wie es gerade der Fall ist. Bei der grossen Rolle, welche die Quellung in der organischen Welt spielt, hält es nicht schwer, ähnliche Salzwirkungen bei vielen biologischen Vorgängen aufzufinden[9]).

---

[1]) Siehe u. a. Tammann, Diese Zeitschr. **21**, 537 (1896).

[2]) Siehe u. a. Moore, Diese Zeitschr. **55**, 541 (1906).

[3]) Diese Zeitschr. **54**, 129 (1906).

[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **31**, 126 (1900); Ref. Beibl **1900**, 279. Man erinnere sich auch der Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstanten und Verdampfungswärmen, Obach, Phil. Mag. **32**, 113 (1891).

[5]) v. Schroeder, Diese Zeitschr. **45**, 75 (1903); Levites, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **34**, 110 (1902); Ref. Chem. Centralbl. **1902**, I, 1305.

[6]) Hofmeister, Arch. f. experim. Path. u. Pharmakol. **28**, 210 (1891).

[7]) Hofmeister, loc. cit. S. 222.

[8]) Drud. Ann. **14**, 139 (1904).

[9]) So sind bei der Kolloidfällung durch Salze und andere Stoffe unverkennbar ähnliche Einflüsse vorhanden. Schon bei der Fällung von anorganischen Kolloiden,

12. Zum Schluss sei erwähnt, dass bei der katalytischen Wirkung der Neutralsalze auf die Verseifung des Äthylacetats[1]), auf die Reaktion des $COS$ mit Wasser[2]) wieder die Reihenfolge $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$ auftritt usw. Auch die Zuckerinversion[3]) wird im ausgesprochensten Masse im gleichen Sinne beeinflusst; wieder hat man: $J' \rightarrow Br' \rightarrow NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$, organische Stoffe (auch Säuren) sind indifferent[4]).

Ich hätte auch für die Kationen das Vorherrschen einer charakteristischen Reihenfolge zeigen können; da die Unterschiede hier aber klein sind, und deshalb häufig Umstellungen vorkommen können, wäre die Beschreibung zu unübersichtlich geworden.

Der Zweck dieser Übersicht geht dahin, zu erläutern, dass es auch in „verdünnten" Lösungen (die Beeinflussung der Gelbildung ist bis zu $^1/_{16}$-normal[5]) herunter verfolgt worden, noch bei kleinern Konzentrationen die Beeinflussung des Dichtemaximums[6]) usw.) eine Reihe Eigenschaften gibt, welche die bisherige Lösungstheorie nicht hinreichend berücksichtigt; wenn sie einmal erklärt sind, werden zugleich die Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht mehr als etwas Unerwartetes erscheinen, sondern sich als etwas Notwendiges ergeben. Worauf diese Zusammenhänge am zweckmässigsten zurückgeführt werden, ob auf Hydrat- oder Komplexbildung, ob auf eine Zustands-

z. B. dem kolloidalen Arsentrisulfid, zeigt sich ein ausgesprochener Unterschied zwischen dem Sulfation und den andern Anionen (bei gleichem Kation), und auch das eigentümliche Verhalten der organischen Kationen lässt Adsorptionswirkungen vermuten [siehe Freundlich, Diese Zeitschr. **44**, 129 (1903)]. Noch viel ausgeprägter findet sich die oft erwähnte Reihenfolge der Anionen bei den Untersuchungen Paulis [Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 1 (1902); **3**, 225 (1903); **5**, 27 (1904); **6**, 233 (1905) und Spiros ebenda **4**, 300 (1903)]. Statt aber wie Spiro, der bereits die Parallele zur innern Reibung, Kompressibilität und Oberflächenspannung zieht, Verteilungen der Ionen nach dem Henryschen Satz anzunehmen, möchte ich eher Adsorptionswirkungen einführen. Die Konzentrationsfunktion könnte die Entscheidung hierüber geben. Siehe ferner eine Zusammenstellung solcher Wirkungen bei Höber, Pflüg. Arch. **106**, 599 (1905) und E. Mayr, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 548 (1906).

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 110 (1887).

[2]) Buchböck, Diese Zeitschr. **23**, 123 (1897) und **34**, 229 (1900).

[3]) Löwenthal und Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. **85**, 321 u. 401 (1852); Spohr, Diese Zeitschr. **2**, 194 (1888).

[4]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 226 (1889).

[5]) v. Schroeder, loc. cit.

[6]) 0·01-normal für $KCl$ (de Coppet, Compt. rend. **128**, 1559. 1899).

gleichung der Flüssigkeiten, welche die Änderung durch den Zutritt eines zweiten Stoffes berücksichtigt, lasse ich dahingestellt[1]).

Zu dieser grossen Gruppe von Eigenschaften gehört nun auch die Oberflächenspannung ($sf$) gegen Kohle, wie sie sich aus dem Verhalten verschiedener Stoffe in wässeriger Lösung gegen Kohle ergäbe. Ich wiederhole noch einmal, dass Stoffe, die zur Dissociation neigen, in denen $OH$-Gruppen angehäuft sind, die die Sulfogruppe enthalten, eine grosse ($sf$) haben, organische Stoffe, vor allem Benzolabkömmlinge, eine kleine; wenn man den Beobachtungen etwas Gewalt antut, könnte man sogar in dem Ansteigen der Adsorptionswerte in der Reihenfolge Benzoesäure → $o$-Chlorbenzoesäure → $m$-Nitrobenzoesäure und dem Sinken bei der Benzolsulfosäure die Folge $NO_3 \rightarrow Cl \rightarrow SO_4$ wiedersehen; dass das Verhalten der drei gechlorten Essigsäuren ihrem Verhalten bezüglich der Kompressibilität[2]) entspricht, wurde schon Seite 403 erwähnt.

Warum die Oberflächenspannung ($sf$) mit der Kompressibilität usw. in Beziehung steht, möchte ich vorerst nicht erörtern, obwohl es nicht schwer halten würde, sich jetzt schon ein qualitatives Bild dieses Zusammenhangs zu machen. Aber die Beantwortung der Frage nach der Abhängigkeit der oben aneinander gereihten Eigenschaften wird auch diese Frage erledigen.

Nur darauf möchte ich hier noch hinweisen; aus der Tatsache, dass gerade die kompressiblen Stoffe an die Oberfläche gehen, lässt sich schliessen, dass diese sich tatsächlich so verhält, als wenn sie unter höherm Drucke stände (siehe Seite 422); die Betrachtungsweise von Lagergren[3]) und Parks[4]) hat also eine gewisse Berechtigung. Wenn Ostwald[5]) dagegen einwirft, der Dampfdruck des adsorbierten Wassers müsste dann als unter Druck stehend grösser sein, während tatsächlich das Umgekehrte der Fall ist, so mag man bedenken, dass die Eigenschaften adsorbierten Wassers andere sind, als die von Wasser in Masse; es könnte wohl sein, dass die Dichte, Entropie usw. sich so änderten, als würde der Druck erhöht, ohne dass deshalb der Dampfdruck, mit dem des flüssigen Wassers verglichen, grösser zu sein braucht.

Schliesslich könnte man versuchen, auf Grund der oben an Fig. 6

[1]) Siehe in diesem Zusammenhange Fredenhagen, Drud. Ann. **17**, 332 (1905); Walden, Diese Zeitschr. **55**, 683 (1906); dann auch Brühl, Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899).

[2]) Drucker, Diese Zeitschr. **52**, 641 (1905).

[3]) Loc. cit.

[4]) Loc. cit.

[5]) Loc. cit.

angestellten Betrachtungen einiges über die Adsorption aus Gemischen zweier gelöster Stoffe vorauszusagen. Man kann ja den Stoff mit der kleinern ($sf$) als den adsorbierbaren, den andern als den vor allem die Eigenschaften des Lösungsmittels verändernden ansehen. Erhöht der zweite Stoff die Spannung ($sf$) oder lässt sie ungeändert, wie es die meisten Neutralsalze in Wasser tun, so ist die oben angewandte Betrachtungsweise ohne Einschränkung berechtigt, und wir können schliessen, dass der erste Stoff stärker oder ebenso stark adsorbiert wird, wie im reinen Lösungsmittel. Im Einklange hiermit stehen die Versuche auf Seite 417, nach denen Benzoesäure in einer 10%igen Glaubersalzlösung ebenso stark adsorbiert wird, wie in reinem Wasser. Dass die erhöhte Adsorption von Farbstoffen in Salzlösungen[1]) auch zum Teil unter diesen Gesichtspunkt fällt, halte ich für zweifellos, wenn auch hier noch eine Reihe spezifischer Einflüsse vorhanden zu sein scheint.

Erniedrigen beide Stoffe die Spannung, so würde man nur, wenn der Unterschied zwischen den beiden ($sf$) genügend gross ist, annehmen dürfen, dass der Stoff mit der kleinern ($sf$) schwächer adsorbiert wird wie im reinen Lösungsmittel: letzteres ist durch den andern gelösten Stoff gewissermassen in ein Medium von kleinerer Spannung verwandelt worden. Da noch keine Versuche in dieser Richtung vorliegen, sei auf näheres verzichtet.

### b. Abhängigkeit vom adsorbierenden Stoff.

Die Variation der Art des adsorbierenden Stoffes war bisher noch nicht gross genug, um irgendwie bindende Schlüsse zu erlauben. Ich glaube aber doch, wenn ich meine Ergebnisse mit denen von Appleyard und Walker[2]) u. a. vergleiche, mit Einschränkung behaupten zu dürfen, dass die Adsorption weitgehend von der Natur des adsorbierenden Stoffes unabhängig ist.

Hierfür sprechen:

1. Die Reihenfolge, in der die Säuren von Seide (Appleyard und Walker) adsorbiert werden, deckt sich fast völlig mit der bei der Kohle beobachteten Folge: aromatische werden stärker adsorbiert, die Sulfogruppe wirkt diesem Einfluss entgegen.

2. Ich habe die Versuche der ebengenannten Forscher mit Seide

---

[1]) Siehe u. a. auch Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2963 (1905).

[2]) Loc. cit.

in **wässeriger und alkoholischer Pikrinsäurelösung** auf meine Formel (4) umgerechnet und folgende Tabellen erhalten.

Tabelle 56.

Pikrinsäure in Wasser bei 60°. $\alpha = 1{\cdot}107$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}653$.

| $\frac{a}{v}$ | $\lambda$ (beob.) | $\lambda$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0·00190 | 63·8 | 63·2 |
| 0·00377 | 40·0 | 40·6 |
| 0·00881 | 23·3 | 23·3 |

Tabelle 57.

Pikrinsäure in Alkohol bei 60°. $\alpha = 0{\cdot}670$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}637$.

| | | |
|---|---|---|
| 0·00528 | 19·1 | 18·5 |
| 0·01392 | 9·53 | 10·0 |
| 0·03062 | 6·17 | 6·12 |

Inter- bzw. extrapoliert man für eine 0·01 molare Lösung, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\lambda_{\text{Wasser}}}{\lambda_{\text{Alkohol}}}\right)_{\text{Seide}} = 1{\cdot}742.$$

Berechnet man das gleiche Verhältnis aus den Tabellen 45 und 46 für Kohle bei 50·2° (der Temperaturunterschied von 10° macht bei der Kleinheit des thermischen Einflusses wenig aus), so ergibt sich:

$$\left(\frac{\lambda_{\text{Wasser}}}{\lambda_{\text{Alkohol}}}\right)_{\text{Kohle}} = 1{\cdot}750.$$

Ist ein Fall natürlich noch nicht beweisend, so bleibt doch auffallend, dass hier sogar die Reihenfolge bei der Adsorption quantitativ die gleiche ist. Auch der Umstand, dass die genannten Forscher keine Adsorption der Pikrinsäure in Benzol gefunden haben, wird erklärlich: Aus den Tabellen 31 und 35 würde folgen (wieder dieselbe quantitative Folge angenommen), dass die Pikrinsäure in Benzol etwa halb so stark adsorbiert wird wie in Alkohol; für eine ursprünglich 0·03 normale Lösung ergäbe sich $\lambda = 3$ und für 100 ccm und 1 g Seide eine Konzentrationsänderung von etwa 3%. War die anfängliche Konzentration noch grösser, so sinkt die Änderung bald in das Gebiet der analytischen Fehler.

3. Qualitativ spricht für den genannten Satz noch der Umstand, dass bei der Verdrängung einer Flüssigkeit von einer Oberfläche durch eine zweite die Reihenfolge praktisch von der Natur der Oberfläche un-

abhängig ist[1]). Bei Mangel genauerer Versuche möchte ich hier nicht näher darauf eingehen.

Am Schlusse dieses stöchiometrischen Teiles verdient noch eine Tatsache der Erwähnung: der Wert von $\frac{1}{n}$ schwankt innerhalb kleiner Grenzen und ist ziemlich weitgehend vom Lösungsmittel, vom gelösten Stoff und der adsorbierenden Oberfläche unabhängig. Ich habe in der folgenden Tabelle meine Ergebnisse zusammen mit denen einer Reihe anderer Forscher zusammengestellt; diese benutzten zur Darstellung ihrer Befunde Formel (1) (S. 390); ich erinnere daran, dass man den Exponenten $\frac{1}{n}$ meiner Gleichung (4) (S. 395) aus dem Exponenten $\frac{1}{p}$ der Formel (1) gemäss der Gleichung $\frac{1}{n} = 1 - \frac{1}{p}$ (siehe S. 396) erhält. Wenn in der Tabelle nicht ausdrücklich Temperaturen angegeben sind, so sind mittlere Temperaturen von 0—60° gemeint. In diesem Bereich sind die thermischen Einflüsse ja sehr klein.

Tabelle 58.

| Adsorbierender Stoff | Lösungsmittel | Gelöster Stoff | $\frac{1}{n}$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| Blutkohle | Wasser | Ameisensäure | 0·549 | *Freundlich* |
| „ | „ | Essigsäure | 0·526 | „ |
| „ | „ | Propionsäure | 0·606 | „ |
| „ | „ | Buttersäure | 0·699 | „ |
| „ | „ | Monochloressigsäure | 0·637 | „ |
| „ | „ | Dichloressigsäure | 0·553 | „ |
| „ | „ | Trichloressigsäure | 0·7 (?) | |
| „ | „ | Bernsteinsäure | 0·757 | „ |
| „ | „ | Citronensäure | 0·83 | „ |
| „ | „ | Benzoesäure | 0·662 | „ |
| „ | „ | *m*-Nitrobenzoesäure | 0·511 | „ |
| „ | „ | Mellithsäure | 0·630 | „ |
| „ | „ | Mandelsäure | 0·86 | „ |
| „ | „ | Pikrinsäure | 0·760 | „ |
| „ | „ | Benzolsulfosäure | 0·777 | „ |
| „ | „ | Sulfanilsäure | 0·743 | „ |
| „ | „ | Chlor | 0·703 | „ |
| „ | „ | Brom | 0·709 | „ |
| „ | Alkohol (99%) | Pikrinsäure | 0·770 | „ |
| „ | Benzol | Essigsäure | 0·581 | „ |

[1]) Ausgesprochene Ausnahmen bilden eigentlich nur Stoffe, die quellbar sind (siehe z. B. Müller-Erzbach, Wien. Akadem. Berichte **111**, IIa, 684. 1902), bei denen also das Wasser eine besondere Rolle spielt; man beachte auch Anmerkg. [1]), S. 465.

| Adsorbierender Stoff | Lösungsmittel | Gelöster Stoff | $\frac{1}{n}$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| Blutkohle | Benzol | Benzoesäure | 0·584 | *Freundlich* |
| „ | „ | Pikrinsäure | 0·698 | „ |
| „ | Äther | Benzoesäure | 0·545 | „ |
| „ | „ | Brom | 0·737 | „ |
| „ | konz. Schwefelsäure | Brom | 0·649 | „ |
| Tierkohle | Wasser | Essigsäure | 0·485 | „ |
| „ | „ | „ | 0·5 | *Schmidt*[1] |
| „ | „ | Bernsteinsäure | 0·5 | „ |
| Blutkohle | „ | Essigsäure | 0·5 | „ |
| „ | „ | Bernsteinsäure | 0·5 | „ |
| Tierkohle | Alkohol | Jod | 0·75 | „ |
| Blutkohle | „ | „ | 0·75 | „ |
| „ | Benzol | „ | 0·75 | „ |
| Seide | Wasser | Pikrinsäure | 0·653 | *Appleyard* und *Walker*[2] |
| „ | Alkohol | „ | 0·637 | „ |
| Mercerisierte Baumwolle | Wasser | Methylenblau | 0·671[3] | v. *Georgievics* und *Löwy* |
| Mercerisierte Zellulose | „ | „ | 0·691[3] | „ |
| Seide | Wasser + Schwefelsäure (100°) | Indigkarmin[4] | 0·5 | v. *Georgevics*[5] |

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

[3]) Neu berechnet.

[4]) Ich möchte nicht verfehlen, hier darauf hinzuweisen, dass unter den Versuchen von v. Georgievics eine gute Bestätigung der Formel:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}$$

sich findet, wie es folgende Tabelle zeigt; hier war $v = 400$, $t = 100°$ und das Lösungsmittel verdünnte Schwefelsäure.

| $m$ (Seide) | (Indigkarmin) | $c$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 0·0515 | 0·03084 | 200 |
| 2 | 0·0515 | 0·02200 | 170 |
| 3 | 0·0515 | 0·01482 | 170 |
| 4 | 0·0515 | 0·01064 | 160 |

wenn man bedenkt, dass die Konzentrationen kolorimetrisch bestimmt wurden, dass die Versuche bei 100° vor sich gingen, und dass die Schwefelsäure Störungen verursacht, so ist die Übereinstimmung wohl befriedigend.

[5]) v. Georgievics hat in Lösungen von Schwefelsäure, Kochsalz und andern Elektrolyten bei 100° Adsorptionen auf Wolle, Baumwolle und Seide untersucht und den Exponenten $\frac{1}{n} = 0·5$ bei den Farbstoffen Cyanin *B*, Benzopurpurin, Benzazurin,

Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man sich erinnert, dass eine gewisse Willkür in dem zur Berechnung benutzten Konzentrationsbereich liegt, und wenn man ferner sich die allzugrossen Werte für Citronensäure und Mandelsäure, deren Grösse sich ungezwungen als durch Fehler bedingt später wird erklären lassen (siehe Seite 459), verkleinert denkt[1]).

Die physikalische Bedeutung dieser Beziehung ist offenbar die folgende: der normale Sinn der Beeinflussung aller jener auf den Seiten 436 bis 440 zusammengestellten Eigenschaften liegt in einer Richtung, besteht also bei der Oberflächenspannung ($sf$) in einer Erniedrigung der ($sf$) des reinen Lösungsmittels. Die Art dieser Beeinflussung ist für geringe Stoffmengen praktisch unabhängig von der Natur der aufeinander einwirkenden Stoffe und der Art der Oberflächen. Molekulartheoretisch gesprochen: das $a$ in der van der Waalsschen Zustandsgleichung, bzw. eine entsprechende Grösse erfährt bei der Auflösung kleiner Mengen eines zweiten Stoffes Veränderungen, die von der Natur des letztern weitgehend unabhängig sind.

### III. Einfluss der Temperatur.

Der einzige Stoff, dessen Temperaturabhängigkeit bezüglich der Adsorption in einem weitern Bereich untersucht wurde, war die Essigsäure in wässeriger Lösung. Ob sie ein ganz typischer Stoff ist, erscheint mir etwas fraglich zu sein, da die thermische Änderung der Adsorption grösser ist, als wie bei einigen andern untersuchten Stoffen. In der folgenden Tabelle sind die Werte für $\frac{1}{n}$ bei verschiedener Temperatur angegeben.

Tabelle 59.

Essigsäure in Wasser.

| $t$ | $\frac{1}{n}$ |
|---|---|
| 0 ° | 0·550 |
| 25 ° | 0·526 |
| 50·2° | 0·394 |
| 93·8° | 0·185 |

---

Geramin $G$, Mikadogelb u. a. gefunden, während der Wert von $\frac{1}{n}$ bis auf 0·1 sank bei Pikrinsäure, Nachtblau u. a. (siehe Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 2. 1903).

[1]) Auf Grund dieser weitgehenden Unabhängigkeit des $\frac{1}{n}$ wurde in Fällen, in denen nur ein Punkt der $\lg \lambda$ - $\lg \frac{a}{v}$ -Kurve bestimmt worden war, durch Benutzen eines Mittelwerts von ca. 0·66 auf andere Werte extrapoliert.

dagegen ändert sich $\frac{1}{n}$ für eine wässerige Pikrinsäurelösung von 25 auf 50·2° nur von 0·76 auf 0·744, für eine alkoholische Pikrinsäurelösung von 0·77 auf 0·824; bei 60° fanden Appleyard und Walker für die gleiche Lösung mit Seide als adsorbierendem Stoff 0·653, bzw. 0·637; v. Georgievics bestimmte bei 100° für Indigkarmin in verdünnter Schwefelsäurelösung und für eine Reihe

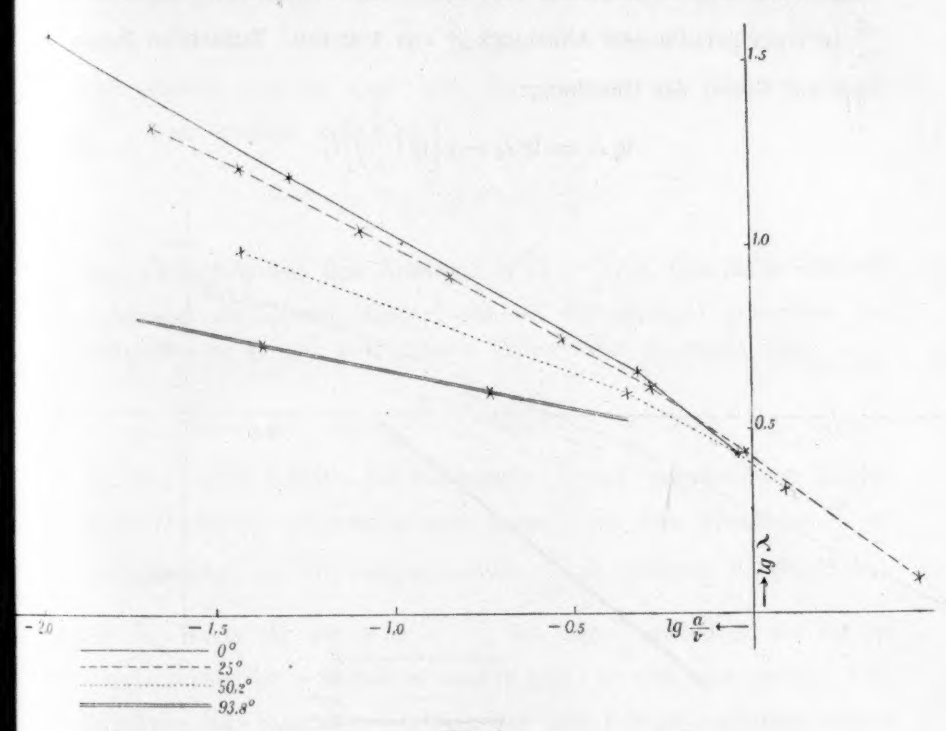



Fig. 7.

anderer Farbstoffe mit Seide, bzw. Wolle oder Baumwolle als adsorbierenden Stoffen $\frac{1}{n} = 0{\cdot}5$: kurz alles spricht dafür, dass bei andern Stoffen die Abnahme des $\frac{1}{n}$ mit der Temperatur geringer ist als wie bei der Essigsäure in wässeriger Lösung. Ein bündiger Schluss wird aber erst bei grösserm Versuchsmaterial möglich sein. Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, dass bei der Bernsteinsäure in Wasser sich $\frac{1}{n}$ von 0·723 bei 0° bis auf 0·757 bei 25° änderte; es darf aber auf dies geringe Ansteigen hier wie bei der Pikrinsäure in alkoholischer

Lösung kein besonderes Gewicht gelegt werden, denn bei der schwach konkaven Neigung der $\lg \lambda$ - $\lg \frac{a}{v}$ -Kurven zur $\lg \frac{a}{v}$ -Achse ändern sich die Werte für $\frac{1}{n}$ ein wenig, wenn man grössere Werte von $\frac{a}{v}$ zur Berechnung heranzieht.

Was die Abhängigkeit der $\lambda$-Werte von der Temperatur betrifft, so zeigt schon Fig. 7 deutlich[1]), dass die Werte von $\lg \lambda$ bei gegebenem $\frac{a}{v}$ in einer geradlinigen Abhängigkeit von $t$ stehen. Tatsächlich liessen sich auf Grund der Gleichung:

$$\lg \lambda_t = \lg \lambda_0 - \gamma \left[\lg\left(\frac{a}{v}\right)\right] t, \tag{9}$$

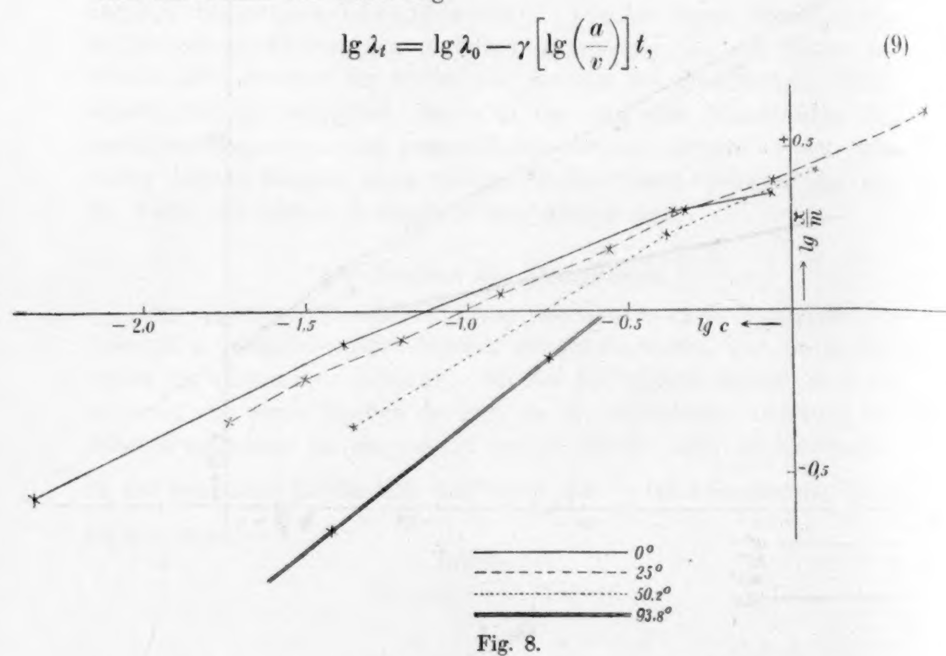



Fig. 8.

bzw. allgemein als Funktion von $\frac{a}{v}$:

$$\lg \lambda_t = \lg\left[\alpha_0 \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{n_0}}\right] - \gamma \left[\lg\left(\frac{a}{v}\right)\right] t;$$

mit dem $\lambda_0$ und mit $\gamma = -0{\cdot}004317$ die folgende Tabelle berechnen:

[1]) Wie man aus der Fig. 7 ersieht, fällt die Kurve für 25° nicht genau zwischen der für 0° und 50·2°, und sie ist deshalb nicht zur Berechnung hinzugezogen worden. Dies scheint auf den ersten Blick unberechtigt; aber es sei erwähnt, dass

Tabelle 60.

$\frac{a}{v} = 0.3162.$

| $t$ | $\lambda_t$ (beob.) | $\lambda_t$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0° | 5·79 | 5·79 |
| 50·2° | 4·51 | 4·51 |
| 93·8° | 3·65 | 3·64 |

Fragt man nun, was bedeutet diese Änderung des $\lambda$ mit der Temperatur für eine Änderung des $\frac{x}{m}$ mit derselben, so lautet die Antwort einfach: was für $\lambda$ gilt, gilt ohne nennenswerte Abweichung für $\frac{x}{m}$. Man erinnere sich, dass:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = -\frac{v}{m} \ln \frac{a-x}{a}$$

war; entwickelt man den Ausdruck $\ln\left(1-\frac{x}{a}\right)$ in eine Reihe und vernachlässigt die höhern Glieder, was bei der geringen Adsorption der Essigsäure zu keinem sehr grossen Fehler führt, so ergibt sich:

$$\lambda = \frac{x}{m} \cdot \frac{v}{a}.$$

Da man immer $\lambda$-Werte bei bestimmten $\frac{a}{v}$ und verschiedener Temperatur vergleicht, so braucht man bloss $\lambda$ mit dem konstanten $\frac{a}{v}$ zu multiplizieren, um zum entsprechenden $\frac{x}{m}$ zu gelangen. Vergleicht man die $\frac{x}{m}$-Werte für ein $c = \frac{a-x}{v}$, das dem $\frac{a}{v}$ gleich ist, das für die Vergleichung der $\lambda$-Werte benutzt wurde, so tritt eine geringe Verschiebung ein; denn der $\frac{x}{m}$-Wert, der dem $\lambda$-Wert entspricht, gehört

die Versuche bei 25° mit der frisch eingetroffenen Kohlensendung mehr wie ein Jahr vor den andern angestellt wurden, während diese schnell aufeinander mit dem Rest derselben Kohlensendung durchgeführt wurden. Die Kohle hatte im Laufe der Zeit durch Adsorption von Wasser usw. etwas an Adsorptionsfähigkeit eingebüsst; dies ging u. a. daraus hervor, dass ein bei 25° angestellter Kontrollversuch mit Essigsäurelösung, der zur Zeit der bei 0° angestellten Versuche durchgeführt wurde, einen $\lambda$-Wert von 21·2 bei $\frac{a}{v} = 0.023\,21$ ergab, während Extrapolation aus Fig. 4 zum Wert 23·8 führte. Eine solche Änderung von 5—10% bedeutet bei den grossen Unterschieden der Stoffe untereinander nicht viel, würde aber wohl genügen, um hier die Versuche bei 25° mit den bei andern Temperaturen angestellten in Übereinstimmung zu bringen.

einem $\left(\text{um } \frac{x}{v}\right)$ kleinern Wert von $c$ an. Es macht dies aber selbst bei grösserm $x$ wenig aus, da das $\gamma$ der Gleichung (9) sehr klein ist.

Die Temperaturabhängigkeit, die man so für konstantes $\frac{a}{v}$ erhält, entspricht angenähert der, die Ostwald[1]) durch Betrachtung der „Isopneume" erreichen will. Untersucht man „Isosteren", d. h. vergleicht man die Konzentration $c$ bei konstantem $\frac{x}{m}$ und verschiedenen Temperaturen, bzw., was sich jetzt mehr unterscheidet, die $\frac{a}{v}$-Werte bei konstantem $\lambda$, so findet man folgendes: $\frac{a}{v}$ ist eine geradlinige Funktion von $t$ für ein gegebenes $\lambda$, und der Koeffizient $\zeta$ der Gleichung:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{a}{v}\right)_0 - \zeta t$$

ist linear von $\lambda$ abhängig: allgemein kann man also schreiben:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{a}{v}\right)_0 - (\varrho - \varrho'.\lambda)t \tag{10}$$

oder alles in $\lambda$ ausgedrückt:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{\alpha_0}{\lambda_0}\right)^{n_0} - (\varrho - \varrho'.\lambda)t.$$

Wie weit die Gleichung stimmt, lehrt folgende Tabelle:

Tabelle 61.

$\lambda = 6.31$ $\quad \varrho = 0.00728$ $\quad \varrho' = 0.000725.$

| $t$ | $\left(\frac{a}{v}\right)_t$ (beob.) | $\left(\frac{a}{v}\right)_t$ (ber.) |
|---|---|---|
| 0° | 0·2729 | 0·2729 |
| 50·2° | 0·0735 | 0·0731 |
| 93·8° | 0·0187 | 0·0189 |

Die Isosteren, d. h. die Kurven der $c$ für verschiedenes $t$ bei konstantem $\frac{x}{m}$ sind auch Gerade, die aber mit steigender Temperatur ansteigen.

Leider gestatten die bisherigen Überlegungen es noch nicht, aus dem Verhalten der $\lambda$. bzw. $\frac{a}{v}$-Werte direkt auf das $\sigma$ zu schliessen. Gleichung (8) enthält ja stets $\sigma_0$, die Oberflächenspannung gegen das reine Lösungsmittel, von deren Temperaturabhängigkeit nichts bekannt ist. Trotzdem scheint mir folgender Schluss nicht unberechtigt: Da so viele

[1]) Lehrb. d. allgem. Chemie II², 2. Aufl., S. 226.

sicher eng mit $\sigma$ zusammenhängende Grössen, $\lg \lambda$ bei konstantem $\frac{a}{v}$, $\frac{a}{v}$ bei konstantem $\lambda$, eine geradlinige Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, wird man $\sigma$, d. h. die Oberflächenspannung ($sf$) für eine beliebige Konzentration als lineare Funktion der Temperatur ansehen dürfen. Voraussichtlich wird dies auch allgemein gelten, d. h. auch für ein $\sigma$ bei unendlich kleiner Konzentration des gelösten Stoffes, also für $\sigma_0$.

## IV. Ähnlichkeit der verschiedenen Oberflächenerscheinungen untereinander.

Es ist mehrfach im Laufe der vorangehenden Überlegungen von dem Grundsatz Gebrauch gemacht worden, dass die verschiedenen Oberflächenerscheinungen einander recht ähnlich sind, so dass man nicht allzu spezielle Resultate, die man bei der einen gewonnen hat, auf die andere übertragen kann.

Für die Berechtigung dieser Anschauung seien einige Belege angeführt:

1. Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen führt man zweckmässig auf die Änderung der Oberflächenspannung „fest-gasförmig" zurück, wie man in Lösung die Oberflächenspannung „fest-flüssig" anwendet. Für die Adsorptionen gilt nun genau dieselbe Gleichung der Form:

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}},$$

wie Ostwald neuerdings auf Grund der Versuche von Chappuis[1]), Joulin[2]) und Kayser[3]) gezeigt hat[4]). Der Wert $\frac{1}{p}$, der nach der auf S. 396 angeführten Gleichung gleich $1 - \frac{1}{n}$ sein sollte, also bei mittlern Temperaturen zwischen 0·3 und 0·5 liegen müsste (bei höhern Temperaturen sinkt $\frac{1}{n}$ bis 0·2 entspechend steigt $\frac{1}{p}$ bis 0·8), da $\frac{1}{n}$ zwischen 0·7 und 0·5 liegt, ergab folgende Werte:

[1]) Wied. Ann. **12**, 161 (1881).
[2]) Ann. Chim. Phys. (5) **22**, 397 (1881).
[3]) Wied. Ann. **12**, 526 (1881).
[4]) Lehrb. d. allgem. Chem. II [3], 2. Aufl., S. 232 fg.

Tabelle 62.

| Adsorbierender Stoff | Adsorbiertes Gas | $\frac{1}{p}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Holzkohle: (Pfaffenhutholz) | $CO_2$ | 0·65 | $t = 0°$, (Chappuis); $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$-Kurve sehr konkav |
| „ (Rhamnus frangula) | „ | 0·50 | $t = 0°$ (Joulin) |
| „ (Buxbaumholz) | „ | 0·57 | $t = 12°$ (Kayser) $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$-Kurve ziemlich konkav |
| „ ( „ ) | „ | 0·69 | $t = 19°$ (Kayser) $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$-Kurve sehr konkav |
| „ (Rhamnus frangula) | „ | 0·75 | $t = 100°$ (Joulin) |
| „ (Buxbaumholz) | $SO_2$ | 0·65 | $t = 19°$ (Kayser) |
| „ (Rhamnus frangula) | $NH_3$ | 0·60 | $t = 0°$ (Joulin). |

Die Werte für ein $\frac{1}{p}$ liegen allerdings etwas höher wie erwartet; immerhin bedeutet die Übereinstimmung in der Funktion Ähnlichkeit genug. Eine weitere besteht noch darin, dass die Reihenfolge, in der die Gase adsorbiert werden, nur wenig von der Natur des adsorbierenden Stoffes abhängt. Nach den Versuchen von Saussure[1]) ist die Folge in 80% der Fälle dieselbe, und die Abweichungen lassen sich bei den übrigen leicht auf sekundäre Einflüsse zurückführen.

2. Ähnlichkeiten in der Stöchiometrie sind zahlreich vorhanden; ich weise darauf hin, dass von Lerch[2]) bei der Untersuchung der Oberflächenspannung von Benzol gegen Wasser gefunden hat, dass Säuren und Basen sie stark erniedrigen, und zwar Pikrinsäure stärker als Essigsäure, diese stärker als Salzsäure, während Neutralsalze praktisch keinen Einfluss ausüben.

Eine Fülle von Beziehungen bietet die eingehende Untersuchung Gouys[3]) über die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen wässerige Lösungen. Muss man auch hier besonders auf der Hut sein vor speziell chemischen und elektrischen Oberflächenwirkungen, so ist trotzdem der Parallelismus in den Erscheinungen deutlich und auffallend genug. Ich erwähne folgende Punkte:

Säuren erniedrigen das Maximum der Oberflächenspannungspotentialkurve, d. h. die normale Oberflächenspannung des Quecksilbers stärker

[1]) Gilb. Ann. **47**, 113 (1814).
[2]) Drud. Ann. **9**, 434 (1902).
[3]) Ann. Chim. Phys. (7) **29**, 145 (1903).

als ihre Salze, und zwar im allgemeinen die organischen stärker als die anorganischen $HCl$, $H_2SO_4$ usw.

Bei den Salzen sind die Anionen entscheidend; die Reihenfolge, in der sie erniedrigend wirken, ist vom stärkst wirkenden absteigend $J' \rightarrow Br' \rightarrow NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$. In diesen beiden Punkten ist die Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Oberflächenspannung „flüssig-gasförmig", bzw. der Adsorption an Kohle ohne weiteres klar.

Wirkt ein Stoff erniedrigend auf die Oberflächenspannung, so ist die Wirkung der ersten Zusätze am stärksten, während wenn ein Stoff erhöhend wirkt, das Ansteigen nur allmählich eintritt. Kurven, wie sie auf Fig. 2, S. 170 der Gouyschen Abhandlungen sich finden, sind typisch für das auf S. 426 bis 428 besprochene Verhalten von $\sigma$-$C$-Kurven; die für $KJ$ und $NaSCN$ angegebenen lassen sich fraglos durch eine Gleichung (8) berechnen.

Auffallend ist weiter, dass in Lösungen von Stoffen, die das $\sigma$ des Quecksilbers erhöhen (Sulfate, Carbonate, Phosphate), ein zweiter erniedrigend wirkender Stoff stärker erniedrigt, als in Lösungen eines zweiten auch erniedrigend wirkenden. Hier hat man ein Verhalten, wie es an Fig. 6 und auf S. 432 entwickelt worden ist.

3. Bei allen Oberflächenerscheinungen ist der Temperatureinfluss gering; es gilt dies für die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten gegen Luft, für die Adsorption von Gasen, wie von gelösten Stoffen. Meist ist die thermische Abhängigkeit linear; was man von der $\sigma$-$t$-Kurve von $(fg)$ weiss, wurde für $(sf)$ wahrscheinlich und lässt sich mit etwa dem gleichen Recht aus den vorliegenden Daten über die Adsorption von Gasen für $(sg)$ schliessen. Pellat[1]) hat gezeigt, dass unter der nicht ganz zulässigen Voraussetzung, die spezifische Wärme der Flüssigkeit in die Oberflächenschicht sei nur wenig von der in der Masse der Flüssigkeit verschieden, die geradlinige Abhängigkeit des $\sigma$ von $t$ aus thermodynamischen Gründen folgt.

4. Auch die Schnelligkeit der Einstellung des Gleichgewichts scheint allen Oberflächenerscheinungen eigentümlich zu sein, nicht nur für die Adsorption von Gasen und von Lösungen eines einzigen Stoffes ist dies bekannt, auch die Einstellung der statischen Oberflächenspannungen bei wässerigen Lösungen erfolgt verhältnismässig rasch (solange es sich um wirklich, nicht um kolloidal gelöste Stoffe handelt). Bei Gemischen zweier Stoffe tritt aber anscheinend allgemein eine bedeutend trägere Einstellung des Oberflächengleichgewichts ein. So fand Gouy[2]), dass

[1]) Compt. rend. **118**, 1193 (1894). [2]) Loc. cit.

die Oberflächenspannung des Quecksilbers in Lösungen von mehrern Stoffen auffallend nachhinkte; Saussure[1]) beobachtete, dass in Gasgemischen der Endzustand langsam erreicht wurde, und ein gleiches glaube ich nach qualitativen Versuchen für die Adsorption in Lösungen sagen zu können.

### V. Nochmals die Gestalt der Adsorptionsgleichung.

Zwei früher angeschnittene Fragen sind noch nicht erörtert worden: einmal, welchen Sinn und welchen Vorteil es hat, alles auf die Gesamtmenge $a$ des gelösten Stoffes, statt auf die Endkonzentration $c$ zu beziehen; dann die Bedeutung und Ursache der Gültigkeit von Gleichung (2), bzw. (3):

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm, \quad \text{bzw.} \quad \lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}$$

bei konstantem $\frac{a}{v}$.

Was den ersten Punkt betrifft, so heisst die Anwendung der Gleichung (4):

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

statt der Gleichung (1):

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}}$$

mathematisch nichts anderes, als dass man statt der Variablen $x$, $m$ und $c = \frac{a-x}{v}$, die Variablen $a$, $x$, $v$ und $m$ verwendet.

In physikalischer Hinsicht besteht der Unterschied beider Formeln vor allem darin, dass Formel (1) in gewissem Sinn an den Henryschen Verteilungssatz anknüpft, Formel (4) bewusst jeden Zusammenhang mit ihm vermeidet. Da häufig eine gewisse Neigung besteht, die Oberflächenschicht einfach als Medium von besondern Eigenschaften anzusehen und dann den Henryschen Satz anzuwenden, so möchte ich darauf hinweisen, dass jede Annahme einer Verteilung nach einem Henryschen Satz im gewöhnlichen Sinne unzweckmässig ist und dem Wesen der Erscheinung widerspricht. Der Kern des genannten Satzes liegt gerade darin, dass durch den gelösten Stoff die Eigenschaften des Lösungsmittels als ungeändert angesehen werden dürfen, wie man es deutlich aus nachstehender Form der Ableitung ersieht. Sind:

---

[1]) Loc. cit.

$$\mu_1 = RT \ln \gamma_1 c_1,$$
$$\mu_2 = RT \ln \gamma_2 c_2$$

die chemischen Potentiale des gelösten Stoffes in zwei Lösungsmitteln, so sind $\ln \gamma_1$ und $\ln \gamma_2$ nur von der Natur der letztern abhängig; ist im Gleichgewicht $\mu_1 = \mu_2$, so folgt $\frac{c_1}{c_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$, der Henrysche Satz, wenn $\gamma_1$ und $\gamma_2$ sich nicht ändern.

Die Eigenschaften der Oberflächenschicht sind aber in denkbar höchstem Masse von denen der andern Phase, der Flüssigkeit in Masse, abhängig. Es ändern ja gerade kleine Mengen gelöster Stoffe im allgemeinen die Oberflächenspannungen besonders stark. Die Annahme von bestimmten unveränderlichen Eigenschaften in der Oberflächenschicht und damit die Anwendung des Henryschen Satzes scheint mir noch unzweckmässiger zu sein, als wie es etwa in dem Fall der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei dicht am kritischen Lösungspunkt stehenden Flüssigkeiten wäre.

Ich möchte aber den Zusammenhang zwischen Oberflächenschicht und Flüssigkeitsvolumen noch enger knüpfen und die erstere nur als Teil der Flüssigkeitsphase auffassen; mit andern Worten: Denkt man sich eine ideale Trennungsfläche zwischen Kohle und Flüssigkeit und die Oberflächenschicht etwas nach beiden Seiten je in Kohle und Flüssigkeit hineinragend, so möchte ich annehmen, dass die Veränderungen in per Konzentration nur in dem der Flüssigkeit zugekehrten Teile der Oberflächenschicht statt hat.

Eine Reihe Punkte stützen meines Erachtens diese Auffassung:

1. Die Schnelligkeit, mit der sich das Gleichgewicht von beiden Seiten einstellt; es erscheint mir äusserst unwahrscheinlich anzunehmen, dass das Hineindiffundieren in einen festen Stoff, mag man ihn an der Oberfläche als noch so verändert betrachten, mag der Diffusionsweg auch nur Milliontelmillimeter betragen, in der Zeit von Minuten vor sich gehen soll.

2. Die weitgehende Unabhängigkeit der Erscheinungen von der Natur des festen, adsorbierenden Stoffes.

Betrachtet man nun demgemäss die Oberflächenschicht als Teil der Flüssigkeit, und schreibt man der Natur des adsorbierendes Stoffes keinen wesentlichen Einfluss zu, so scheint mir hieraus zu folgen, dass die statische Oberflächenspannung ($sf$), die hier allein in Betracht kommt, für isotherme Vorgänge eine (praktisch) eindeutige Funktion der Konzentration $\frac{a}{v}$ ist; sie kann also vor allem auch als unabhängig von der

Grösse der Oberfläche angesehen werden. Gleichgültig, wieviel Kohle man zu einer Lösung gegebener Konzentration gibt, gleichgültig, wie tief somit die Konzentration in der Flüssigkeit in Masse sinkt: die Oberflächenspannung $(sf)$ ist eindeutig durch $\frac{a}{v}$ bestimmt und bei konstantem $\frac{a}{v}$ konstant.

Es wird dies verständlich, wenn man sich erinnert, dass die Oberflächenspannung die zur Bildung von einer Einheit der Oberfläche aufzuwendende Arbeit ist; die Flüssigkeit muss aber hierzu aus der Lösung in die Oberfläche gebracht werden, die Arbeit hängt also sowohl von der Konzentration in der Lösung, wie von der in der Oberfläche ab. Man bedenke ferner, dass man ja auch die Oberflächenspannung einer wässerigen Lösung von z. B. Amylalkohol gegen die Gasphase (auch bei den Oberflächenspannungen $(fg)$ ist das Gas nur sekundär von Einfluss), auf die Gesamtkonzentration $\frac{a}{v}$ bezieht, unabhängig davon, dass sich ja Amylalkohol an der Grenzfläche verdichtet.

Durch diese Überlegung werden nun die isothermen Versuche mit konstantem $\frac{a}{v}$ und wechselnder Kohlenmenge, die zu der Differentialgleichung:

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm$$

führten, erklärlich: es sind einfach Versuche bei konstanter Oberflächenspannung. Hier sind die Ausstände, die gegen eine Anwendung des Verteilungssatzes nach Henry oben gemacht wurden, zum Teile hinfällig. Denn wenn das, was die Verteilung bedingt, die Oberflächenspannung, konstant ist, so werden zwar bei einer endlichen Änderung der Oberflächengrösse die Eigenschaften der Oberflächenschicht (für sich betrachtet) nicht konstant bleiben, ebenso wenig wie die Eigenschaften (Konzentration) der Flüssigkeit für sich (erst aus der Wechselwirkung beider ergibt sich die konstante Oberflächenspannung); wohl aber wird man für eine unendlich kleine Veränderung der Grösse der Oberfläche ihre Eigenschaften als konstant ansehen können und die Verteilung nach Henry vor sich gehen lassen dürfen.

Hat man also eine Lösung der Konzentration $\frac{a}{v}$, in der die Kohlenmenge $m$ die Menge $x$ adsorbiert hat, so dass die Konzentration der Lösung $\frac{a-x}{v}$ ist, und fügt man die kleine Kohlenmenge $dm$ (die vorher mit dem reinen Lösungsmittel benetzt gewesen sein mag), hinzu, so wird im Gleichgewicht die Menge $dx$ des gelösten Stoffes von dieser

Kohlenmenge adsorbiert werden. Nach dem Henrysche Satz müsste:

$$\frac{dx}{dm} : \frac{a-x}{v} = \lambda = \text{konst.}$$

sein, d. h.

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm$$

die tatsächlich gefundene Formel.

Das $\lambda$ ist also eine Art Henrysche Konstante für konstante Oberflächenspannungen; die $\lambda$-$\frac{a}{v}$-Kurven sind demgemäss mittelbar Oberflächenspannungskonzentrationskurven, als welche sie auch aus den Betrachtungen S. 425 bis 427 hervorgehen.

Man gewinnt demgemäss durch Benutzung von $a$, $v$, $x$ und $m$ als Variable nicht nur einen bessern Anschluss an die beobachteten Erscheinungen, sondern vermag diese auch als Oberflächenwirkungen aufzufassen und im vollen Umfange zu erklären.

Schliesslich lässt sich noch fragen: welcher Art die Verteilung des gelösten Stoffes an der Oberfläche ist. Ich möchte nicht näher hierauf eingehen, da man sicher mit geänderten Eigenschaften des Stoffes wird rechnen müssen. Nur das eine will mir scheinen, dass die Konzentration des gelösten Stoffes in unmittelbarer Nähe der festen Oberfläche voraussichtlich gegen diese stark ansteigen wird; es wird sich also gewissermassen eine verdichtete Atmosphäre des gelösten Stoffes bilden, deren Konzentrationsabfall variabel und charakteristisch sein dürfte.

Ich bin mir wohl bewusst, dass die vorangehende Überlegung und manche andere im Verlaufe der Betrachtung auftretende Vernachlässigung zur Kritik Anlass geben; sie waren aber die einfachsten, die ich zur Erklärung der beobachteten Gesetzmässigkeiten finden konnte. Vielleicht regen sie zu weiterm Nachdenken über die asymmetrische Verteilung eines gelösten Stoffes unter dem Einfluss von Oberflächen an. Die Auffassung der Adsorption als einer Oberflächenspannungserscheinung wird aber meiner Überzeugung nach zu Recht bestehen bleiben, mag die Erklärung von Einzelheiten sonst ausfallen, wie sie will.

## D. Nachträge und Schlusserörterung.

### I. Einige Beobachtungen über Reaktionsbeschleunigung an Kohlenoberflächen und über das Absetzen von Kohlesuspensionen.

#### a. Reaktionsbeschleunigung durch Kohle.

Schon mehrfach wurde im Laufe der bisherigen Betrachtung das Auftreten von Reaktionen bei Gegenwart von Kohle erwähnt; hier mögen sie zusammengefasst besprochen werden.

Von vornherein lässt sich ein zweifacher Einfluss der Adsorption auf Reaktionsverläufe denken: einmal wird durch Adsorption die Konzentration eines Stoffes an der Oberfläche erhöht, unter Umständen recht stark erhöht; dadurch kann eine etwa sonst langsam verlaufende Reaktion dieses Stoffes sehr beschleunigt werden. Eine andere Möglichkeit ist die, dass an der Oberfläche das Auftreten von Stoffen begünstigt wird, die die Oberflächenspannung erniedrigen[1]).

Die meisten der beobachteten Beschleunigungen scheinen zur ersten Gruppe zu gehören:

1. die beschleunigte Oxydation der Oxysäuren (Citronensäure und Mandelsäure) und der Ameisensäure;
2. die beschleunigte Oxydation des Glycerins[2]);
3. die Hydrolyse des Chlors und Broms (?)[3]);
4. die Begünstigung der Esterbildung in alkoholischen Lösungen einiger Säuren[4]).

Im letzten Falle könnte vielleicht auch der Umstand mitspielen, dass die Bildung der Ester, als stark kompressibler, deshalb stark adsorbierbarer Stoffe, an der Oberfläche begünstigt wird; es handelt sich also vielleicht nicht bloss um die Wirkung der erhöhten Säurekonzentration.

Um was es sich bei der eigentümlichen Reaktion des Phenylthioharnstoffs (siehe S. 407) handelt, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Ein Punkt ist noch von Interesse und dürfte für alle an Oberflächen verlaufenden Reaktionen von Bedeutung sein: Da es für das Adsorptionsgleichgewicht typisch ist, dass mit sinkender Endkonzentra-

---

[1]) Siehe u. a. Metcalf, Diese Zeitschr. **52**, 1 (1905).

[2]) Siehe auch Calvert, Compt. rend. **64**, 1246 (1867); Cazeneuve, Compt. rend. **110**, 788 (1890).

[3]) Siehe auch Damoiseau, Compt. rend. **83**, 60 (1876); Melsens, Compt. rend. **76**, 62 (1873) und **83**, 145 (1876).

[4]) Platinschwarz wirkt ähnlich bei der Bildung von Äthylbutyrat [Neilson, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 191 (1904)].

tion die Oberflächenkonzentration nur wenig abnimmt, so folgt daraus, dass die durch die Konzentrationsvermehrung bedingte Beschleunigung mit sinkender Gesamtkonzentration nur wenig abnimmt.

Die Folgen äussern sich in doppelter Hinsicht. Untersucht man die Adsorption, so beobachtet man, dass der durch die Oberflächenreaktion bedingte Fehler in der Gleichgewichtskonzentration bei grossen Konzentrationen ungefähr den gleichen mässig hohen Wert hat; bei kleinen Konzentrationen nimmt er aber ungeheure Werte an, d. h. die Endkonzentration wird viel zu klein, die $\lambda$-Werte entsprechend viel zu gross. Folgende Rechnung macht dies deutlich: In Tabelle 26 nimmt die Endkonzentration der Chlorlösung in 18 Stunden um ca. 5 Millimole, d. h. um ca. 41 % ab; der $\lambda$-Wert ändert sich demgemäss von ca. 310 auf 510. Hätte man statt einer 0·0289-mol. Lösung (siehe Tabelle 26) eine halb so konzentrierte, also 0·0145-mol. unter den gleichen Bedingungen verwendet, so ergäbe sich aus den Werten von $\alpha$ und $\frac{1}{n}$ in Tabelle 27 ein $\lambda$ gleich 458, entsprechend eine Gleichgewichtskonzentration von 0·0044. Nun ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche nur wenig kleiner als im ersten Fall: dort finden sich an der Oberfläche von 1 g Kohle etwa 6 Millimole Chlor, jetzt etwa 4; die Geschwindigkeit ist also (wenn man sie der Konzentration an der Oberfläche proportional setzt), nur um ein Drittel gesunken. Es verschwinden in 18 Stunden etwa 3·3 (statt 5) Millimole Chlor, d. h. die Endkonzentration ändert sich jetzt um ca. 75 %. Sie wird also 0·0011 statt 0·0044, und $\lambda$ steigt von 458 auf 990.

Dies tritt natürlich nur dann sauber auf, wenn die Reaktionsprodukte selbst wenig adsorbiert werden, wie das hier bei den Ionen $Cl'$ und $H^{\cdot}$ ausgeprägt der Fall ist.

Das starke Ansteigen der $\lambda$-Werte bei sinkendem $\frac{a}{v}$ war beim Chlor besonders deutlich; aber auch sonst überall, wo Reaktionen an der Oberfläche auftraten. Das Ansteigen bei der Ameisensäure in Fig. 4, der grosse Wert für $\frac{1}{n}$ bei der Citronensäure und Mandelsäure (siehe Tabelle 58), bei der Oxalsäure (Schmidt[1]) gibt $\frac{1}{n} = 0{\cdot}9$) erklären sich so ohne weiteres.

Beobachtet man nicht Adsorptionen, sondern Reaktionsgeschwindigkeiten unter dem Einfluss einer Oberfläche, also etwa eines kolloidalen Katalysators, so äussert sich diese eben genannte Wirkung darin, dass die durch die gleiche Oberfläche (gleiche Katalysatormenge)

[1]) Loc. cit.

verursachte Beschleunigung bei kleinen Konzentrationen gross ist, fast geradlinig ansteigt, um schliesslich bei grössern Konzentrationen nahezu konstant zu werden, ähnlich wie dies die Kurven in Fig. 1 darstellen; denn diese zeigen den Gang des $\frac{x}{m}$ mit dem $c$ und proportional dem $\frac{x}{m}$ dürfte im einfachsten Falle die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Gerade dies ist nun die typische Abhängigkeit, wie sie Bredig und seine Mitarbeiter[1]) für die Katalyse des $H_2O_2$ durch Platin, Senter[2]) für die gleiche Katalyse mit Hämase, ferner für eine Reihe anderer Enzymwirkungen [siehe als Beispiel Barendrecht[3])] beobachtet wurde. Ja, es folgt sogar mit Notwendigkeit, dass z. B. die Konstanten, welche bei kleinen Konzentrationen annähernd erster Ordnung sind, im Verlaufe eines Versuches andauernd steigen; denn mit sinkender Konzentration des reagierenden Stoffes steigt relativ seine Konzentration an der Oberfläche und damit die Geschwindigkeit. Natürlich gilt dies alles nur, wenn die Reaktionsprodukte die Adsorption wenig oder garnicht stören.

Es liegt nun sehr nahe anzunehmen — schon V. Henri[4]) hat dies für überaus wahrscheinlich gehalten —, dass es sich hier um Reaktionsbeschleunigungen handelt, die durch Adsorption bedingt sind. Der Einwurf, dazu sei die Geschwindigkeit zu gross, hält nicht Stich; denn nach meinen Erfahrungen stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht bei der Kohle schon in Minuten ein; wieviel rascher könnte es sich noch bei so fein verteilten Stoffen einstellen, wie es die Enzyme, Metallsole usw. sind. Ich hoffe, möglicherweise bei der Zersetzung des Phenylthiocarbamids unter dem Einfluss kleiner Kohlenmengen eine Reaktion zu erhalten, die im Typus durchaus den Enzymreaktionen gleicht.

Noch eine Beobachtung ist vielleicht erwähnenswert: Schüttelt man Benzoylchlorid mit Natronlauge und Kohle, so verschwindet der Geruch nach dem Benzoylchlorid viel rascher, und die Benzoesäurekristalle, die nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCl + NaOH = C_6H_5COOH + NaCl$$

auftreten, erscheinen viel geschwinder als ohne Kohle. Hier wirkt letztere vielleicht nur dadurch, dass sie die Berührungsfläche zwischen dem Benzoylchlorid und der wässerigen Natronlaugelösung, die sich ja

---

[1]) Anorg. Fermente.
[2]) Diese Zeitschr. **44**, 257 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **54**, 367 (1906).
[4]) Z. f. Elektrochem. **11**, 790 (1905).

nicht mischen, vergrössert. Es sei bemerkt, dass Suida[1]) genau die gleiche Wirkung beobachtet hat, als er Baumwolle mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelte.

### b. Über das Absetzen von Kohlesuspensionen.

Die Adsorptionsversuche boten reichlich Gelegenheit, die oft merkwürdigen Erscheinungen zu beobachten, die beim Absetzen der in der Flüssigkeit aufgeschwemmten Kohle eintreten. Zunächst war ein Einfluss der innern Reibung der Flüssigkeit deutlich: Suspensionen in Äther und Benzol setzen sich viel rascher ab als solche in Wasser und Alkohol[2]).

Interessanter waren die Wirkungen, die sich offenbar nur chemisch oder elektrisch erklären lassen, da die Änderungen der innern Reibung viel zu gering waren. Die Rolle des $OH'$-Ions ist bereits erwähnt worden (Seite 411). Die Kohlesuspensionen, die man durch kleine $OH'$-Konzentrationen erhält, werden wie andere Suspensionen durch Elektrolyte gefällt, und zwar auch nach denselben Gesetzmässigkeiten (vorherrschen der Wertigkeit des Kations), soweit qualitative Versuche es lehren konnten. Da konzentrierte $OH'$-Ionlösungen diese Elektrolytwirkungen ausüben mussten, reines Wasser anderseits nicht suspendierend wirkt, war ein Maximum des $OH'$-Ioneneinflusses vorauszusehen, der auch vorhanden war.

Eine ähnliche Bedeutung hat dies Ion in einer Reihe von andern Erscheinungen:

Wohl bekannt ist die von Gad[3]) beobachtete, von Quincke[4]) näher untersuchte emulgierende Wirkung des $OH'$-Ions auf Öle, die etwas Ölsäure enthalten.

Jakobson[5]) fand ein Maximum der begünstigenden Wirkung des Alkalis auf die $H_2O_2$-Zersetzung durch Emulsin-, Pankreas- und Malzferment.

Bredig[6]) beobachtete das Gleiche bei der $H_2O_2$-Zersetzung durch Metallsole, deren Beständigkeit in Parallele damit durch ein Maximum geht.

---

[1]) Färberzeitung 1905, 105.

[2]) A. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 11 (1904).

[3]) Arch. f. Anat. u. Physiol. 1878, 1881.

[4]) Pflüg. Arch. 19, 129 (1879).

[5]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 16, 349 (1891). Siehe auch Spitzer, Pflüg. Arch. 67, 615 (1897).

[6]) Bredig u. Müller von Berneck, Diese Zeitschr. 31, 258 (1899).

Viele Emulsionen, wie Milch, das neuerdings in den Handel gebrachte „wasserlösliche Schmieröl“ u. a. m., haben ihre Beständigkeit kleinen $OH'$-Konzentrationen zu verdanken; die Alkaleszenz vieler Flüssigkeiten im lebenden Protoplasma ist derart, dass dadurch Kolloide ausgezeichnet suspendiert werden[1]).

Überraschend erscheint mir die Beobachtung, dass Pikrinsäure eine ganz ähnliche, wenn auch nicht gleich starke Wirkung zeigte, und dass das auch hier vorauszusehende Maximum innerhalb eines so engen Konzentrationsbereiches lag, dass es trotz der geringen Löslichkeit der Säure bequem beobachtet werden konnte.

Folgende Tabelle enthält Versuche, bei denen gleiche Kohlenmengen (0·5 g) mit je 50 ccm der Lösung eine Stunde lang bei 25° geschüttelt wurden; die suspendierte Kohle liess man sich dann bei Zimmertemperatur absetzen. Sonst spricht die Tabelle wohl für sich.

Tabelle 63.

| $\frac{a}{v}$ | $c$ | Bemerkungen |
|---|---|---|
| 0·04371 | 0·02552 | Nach 3 Stunden beginnende Klärung; nach 5 Stunden weitgehende Klärung; nach 45 Stunden ganz klar. |
| 0·02186 | 0·00917 | Nach 7 Stunden beginnende Klärung; nach 7 Tagen praktisch klar, d. h. nur die feinsten Kohleteilchen sind noch suspendiert. |
| 0·01093 | 0·00204 | Nach 7 Tagen weitgehende Klärung; nach 19 Tagen praktisch klar. |
| 0·00547 | 0·00035 | Nach 7 Tagen weitgehende Klärung; nach 19 Tagen praktisch klar. |
| 0·00273 | Filtrat wasserklar und ungefärbt | Nach 1 Stunde weitgehende Klärung; nach 48 Stunden praktisch klar. |

Es liegt also zwischen einer 0·01- und 0·005-mol. Lösung ein Maximum der Beständigkeit.

Dass man es hier mit derselben Art von Erscheinung zu tun hat, wie sie bei vielen biologischen[2]) Vorgängen bekannt ist, wird man nicht bezweifeln. Eine Untersuchung dieser Vorgänge wird vielleicht manches aufklären; denn man hat es in diesem Falle mit gut definierten und

[1]) Hier wirken allerdings auch Öl- und Fetthäutchen auf die Oberflächenspannung erniedrigend ein. Ich möchte in diesem Zusammenhang doch erwähnen, dass die begünstigende Wirkung, die nach Lillie [Amer. Journ. of Physiol. 7, 25 (1902)] kleine $OH'$-Ionkonzentrationen auf das Wachstum der Larven eines Ringelwurms (Arenicola cristata) ausüben, durch ein Maximum geht.

[2]) Man sehe z. B. Bechhold, Diese Zeitschr. 48, 385 (1904).

gut messbaren Stoffen zu tun, die sowohl die suspendierende, wie die fällende Wirkung ausüben.

Was die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung betrifft, so neige ich der Ansicht zu, dass hier langsam verlaufende Reaktionen und damit verknüpfte oberflächenelektrische Einflüsse eine sehr starke Erniedrigung der Oberflächenspannung ($sf$) verursachen und dadurch die Emulgierung bedingen. Quincke[1]) war wohl der erste, der zeigte, dass verdünnte Alkalien, ferner Gallenlösung usw., welche, wie erwähnt, Öle emulgieren, auch deren Oberflächenspannung gegen die wässerige Lösung stark und zunehmend erniedrigen. Noch lehrreicher ist vielleicht die Angabe von v. Lerch[2]), dass die Oberflächenspannung von Benzol gegen Wasser durch $OH'$-Ion und Pikrinsäure andauernd weiter erniedrigt wird, ohne dass man sich einem Gleichgewicht nähert; dies darf wohl durch eine chemische Einwirkung erklärt werden.

Um welche Reaktionen es sich bei der Kohle handelt, ist allerdings nicht ganz einfach zu sagen; da Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit ihr reagiert, wie bereits Saussure[3]) gefunden hat, so ist es möglich, dass es diese Reaktion ist, welche sich, durch die Gegenwart des Alkalis sicher begünstigt, hier äussert. Die Pikrinsäure ist anderseits einer der aller reaktionsfähigsten Stoffe; man könnte möglicherweise die amorphe Kohle als überaus hochkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoff ansprechen, wie es wohl zuerst V. Meyer[4]) auf Grund des Verhaltens der Mellithsäure getan hat, und die Verbindungsfähigkeit der Pikrinsäure mit hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen hier wieder finden.

Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die primäre Ursache des Suspendiertbleibens wohl eine elektrische ist: dafür spricht der Einfluss der Wertigkeit bei der Fällung und der Umstand, dass das Suspendiertsein in Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten (Benzol) nicht beobachtet wurde; diese oberflächenelektrische Eigentümlichkeit dürfte aber durch die erwähnten chemischen Reaktionen bedingt sein.

Schliesslich möchte ich nicht übergehen, dass kleine Unterschiede in der Absetzungsgeschwindigkeit, die nicht von der innern Reibung abhingen, auch sonst vielfach bemerkt wurden. So setzte sich die Kohle in den Lösungen der aromatischen Säuren, der Trichloressigsäure,

[1]) Wied. Ann. **35**, 580 (1888).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 806 (1871).

Citronensäure durchweg auffallend viel langsamer ab (manchmal erst in ein bis zwei Tagen) als in Lösungen der Fettsäuren und der Mono- und Dichloressigsäure und anderes mehr.

## II. Bedeutung der Adsorptionsvorgänge für andere Erscheinungen.

Es liegt nun nahe, die hier gefundenen Gesetzmässigkeiten an den mannigfachen Erscheinungen zu erproben, die in den letzten Jahren immer entschiedener als Adsorptionsvorgänge aufgefasst worden sind. Ich meine die Vorgänge beim Färben, Gerben, bei vielen biologischen Erscheinungen, wie der Agglutination usw.

Für das Färben lehrt die absolute Parallelität der Versuche von v. Georgievics[1]), Appleyard und Walker[2]) und mir, welche sogar bis zur Geltung der allgemeinen Gleichung und der Gleichheit des Wertes des Exponenten geht, dass jedenfalls der eine Grundvorgang des Färbens eine Adsorption ist. Dass dadurch noch eine Reihe von Punkten nicht erklärt werden, folgt allein schon daraus, dass, wenn es sich nur um die Adsorption nicht kolloidaler Stoffe handelte, alles Gefärbte „nicht waschecht" wäre; es müsste ja, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, stets Farbstoff in das reine Waschwasser übertreten. Die Waschechtheit wird wohl durch mancherlei bedingt, durch Bildung lockerer Verbindungen, durch das Auftreten von Kolloidkomplexen usw. Hier werden chemische Eigentümlichkeiten eine einschneidende Rolle spielen; Gegner der „Adsorptionstheorie", wie Knecht[3]), Suida[4]), haben daher in ihrer Auffassung oft durchaus recht; nur dass sie meist zu weit verallgemeinern.

Die Bedeutung der Adsorption für biologische Vorgänge haben neuerdings vor allem Biltz[5]), dann Nernst[6]), Craw[7]) u. a. mit Nachdruck betont. Trotzdem hat sich der Gedanke, dass es sich bei vielen physiologischen Erscheinungen um Adsorptionen handele, nur wenig Bahn gebrochen; man scheint das Gefühl zu haben, als ob diese Wirkungen nur geringe Werte erreichen (vielleicht verleitet durch die geringe Adsorption bei den meisten Salzen), und als ob man sie als zufällige Störungen vernachlässigen[8]) könne. Gerade das Gegenteil ist der

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit. Siehe S. 70–72.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2804 (1888); **22**, 1120 (1889) u. a. m.

[4]) Färberzeitung **1905**, 105, 124, 140 u. a. m.

[5]) Diese Zeitschr. **48**, 615 (1904).

[6]) Z. f. Elektroch. **10**, 377 (1904). [7]) Diese Zeitschr. **52**, 569 (1905).

[8]) Ich glaube auch, dass vor allem durch Berücksichtigung der Adsorption Klarheit über die kapillarelektrischen Erscheinungen zu erhoffen ist, die durch die Untersuchungen Billitzers noch keineswegs gebracht ist.

Fall; es ist thermodynamisch notwendig, dass an jeder Oberfläche, sofern nur die Oberflächenspannung durch den gelösten Stoff geändert wird[1]), Konzentrationsänderungen auftreten; ist diese Oberfläche gross, und die Oberflächenspannung stark beeinflussbar, so werden auch diese Konzentrationsänderungen gross sein; bei der Kohle wurden Adsorptionen bis zu 100% beobachtet.

Beträchtlicher wie bei der Kohle ist die Oberflächenentwicklung bei den Lebewesen; zu der grossen Oberfläche der Zellwände tritt die noch grössere der kolloidal aufgeschwemmten Eiweissstoffe usw. Zweifellos besteht einer der wesentlichsten Unterschiede zwischen Reagensglas und Protoplasma gerade darin, dass dort das Volumen gross, die Oberfläche klein, hier das Volumen klein, die Oberfläche aber gross ist. Es dürften also in der organisierten Substanz Adsorptionsvorgänge im grössten Massstabe zu erwarten sein.

Hier handelt es sich aber vielfach um Adsorption von kolloidalen Stoffen, für die möglicherweise die gefundenen Gesetzmässigkeiten nicht mehr im vollen Umfange gelten. Zwar ähneln die von Biltz[2]) gegebenen Kurven für die Adsorption umkehrbarer Kolloide durch Fasern usw. den meinen, zeigen aber, wenn man die Werte in das logarithmische Diagramm einträgt, manche Unregelmässigkeiten[3]).

Ferner habe ich keine eigenen experimentellen Erfahrungen auf diesem Gebiet, so dass ich schwer zu beurteilen vermag, wie weit es

[1]) Es ist vielleicht nicht unnötig, auch auf diese Bedingung hinzuweisen, da man oft in der Literatur die Auffassung findet, dass es sich bei der Adsorption nicht um Oberflächenerscheinungen handeln könne, weil nicht alle Oberflächen sie hervorrufen (siehe z. B. Dauwe, Beiträge zur Phys. u. Path. **6**, 426. 1905). Dies ist aber selbstverständlich dann nicht der Fall, wenn die Oberflächenspannung des festen Stoffes gegen das Lösungsmittel zu klein ist, um weiter vermindert zu werden; es braucht damit noch keine grosse Löslichkeit verknüpft zu sein; denn die kolloidalen Stoffe, um die es sich fast ausschliesslich handelt, können wohl durch die mangelnde Diffusion viel weniger löslich scheinen, als wie sie es wirklich sind. So dürften Glas und Wasser gut ineinander löslich sein (man denke an die Glaslösungen von Barus, Amer. Journ. of Science **41**, 110. 1891), ohne dass die gewöhnliche Löslichkeit merklich ist. Sie äussert sich aber gerade darin, dass die Oberflächenspannung durch gelöste Stoffe nicht stark verändert wird, dass also keine nennenswerte Adsorption statt hat. Gerade an Glaspulver u. a. vermisst Dauwe die Adsorption und wird daher zu der genannten irrtümlichen Auffassung geführt.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2963 (1905).

[3]) Es scheinen ziemlich mannigfaltige Verhältnisse vorzuliegen; nach einigen Versuchen, die Herr Losev so liebenswürdig war, für mich auszuführen, wird kolloidales $Fe(OH)_3$ in Lösung durch Kohle überhaupt nicht adsorbiert; kolloidales Arsentrisulfid mässig stark, aber, wie zu erwarten war, nicht umkehrbar.

sich um gut gekennzeichnete Gleichgewichte handelt, wie weit die Stoffe tatsächlich kolloidal sind usw. Obwohl ich manche Punkte ausführen könnte, welche die Auffassung der Agglutination, der Wechselwirkung von Toxin und Antitoxin als Adsorptionsvorgänge stützen dürfte, verzichte ich auf ein näheres Eingehen.

Nur einiges grundsätzlicher Natur möchte ich noch erwähnen: das, was die Adsorption vor allem auszeichnet, ist die Nichtproportionalität zwischen Konzentration in der Lösung und Konzentration an der Oberfläche, die Tatsache, dass schon bei kleinen Konzentrationen in der Lösung grosse an der Oberfläche sein können. Und gerade eine solche Verteilung, die in einem Gegensatz zum Henryschen Gesetz steht, erscheint in vieler Hinsicht für die Lebensvorgänge charakteristisch. Durch Adsorptionswirkungen wird die grosse Rolle kleiner Mengen verständlich, wird begreiflich, dass ein Stoff an einer Stelle des Organismus sich anhäuft, an einer andern fehlt. Da weiter die Oberflächenkonzentration gerade mit sinkender Konzentration in der Lösung relativ ansteigt, können Adsorptionseinflüsse in entscheidender Weise Einflüssen der Massenwirkung entgegentreten und so zu Reguliervorrichtungen Anlass geben, ohne die solch eigentümliche stationäre Zustände, wie sie das lebende Protoplasma darstellt, nicht möglich wären.

## III. Zusammenfassung.

a. Als experimentelle Ergebnisse dieser Untersuchung möchte ich aufführen:

1. Es handelt sich bei der Adsorption von gelösten Stoffen durch Kohle um gut definierte Gleichgewichte, die von beiden Seiten sehr rasch erreicht werden.

2. Die Adsorptionsisotherme wird in verdünnten Lösungen bei den verschiedensten Lösungsmitteln und gelösten Stoffen durch die Gleichung:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

dargestellt, wo $v$ das Flüssigkeitsvolumen, $m$ die Kohlenmenge, $a$ die Gesamtmenge des gelösten Stoffes, $x$ die adsorbierte Menge, $\alpha$ und $n$ Konstanten sind, die von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängen (siehe aber Punkt 3); da $\lambda$ nur von $\frac{a}{v}$ abhängt, ist der Ausdruck:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}$$

für gegebenes $\frac{a}{v}$ aber wechselndem $m$ konstant; er entspricht einer Differentialgleichung:

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm.$$

Entwickelt man die Gleichung der Isotherme in eine Reihe und vernachlässigt die höhern Glieder, so erhält man die Formel:

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}},$$

wie sie bisher stets als charakteristisch für Adsorptionen angesehen wurde, und zwar ist $\beta = \alpha$ und $\frac{1}{p} = 1 - \frac{1}{n}$.

3. Der Exponent $\frac{1}{n}$ liegt bei gegebener Temperatur in überaus engen Grenzen (zwischen 0·5 — 0·8), unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, gelösten Stoffes und adsorbierenden Stoffes (ausser Kohle noch Seide, Baumwolle und Wolle).

4. Nicht gültig ist die Adsorptionsisotherme in wässerigen Lösungen stark dissociierter und Hydroxylionen abspaltender Stoffe.

5. In wässeriger Lösung sehr schwach adsorbiert wurden anorganische Salze (mässig stark organische Salze) und Säuren, ferner Stoffe, in denen Hydroxylgruppen angehäuft sind (Zucker); mittelmässig stark aliphatische Säuren und aromatische Säuren, welche die Sulfogruppe enthielten; sehr stark aromatische Säuren, Chlor, Brom, Phenylthioharnstoff u. a. m.

6. Umgekehrt wurde nur in Lösung von Wasser, Schwefelsäure, Salzen (Glaubersalz) adsorbierbare Stoffe, wie Brom, Benzoesäure usw. stark adsorbiert; in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther Anisol, Benzol, Aceton waren die Adsorptionen überhaupt klein oder nur mässig stark.

7. Es wurde keine negative Adsorption beobachtet; so wurde Essigsäure in Anisol und umgekehrt Anisol in Eisessig adsorbiert (nicht ganz sicher festgestellt).

8. Die Adsorption ist von der Natur des festen adsorbierenden Stoffes (von sekundären Einflüssen abgesehen, und soweit es sich nicht um ausgesprochen quellbare Stoffe handelt) unabhängig. Denn die Reihenfolge, in der die organischen Säuren von Seide adsorbiert werden [nach Appleyard und Walker[1])], ist praktisch die gleiche wie bei der Kohle; und das Verhältnis der Adsorptionswerte der Pikrin-

[1]) Loc. cit.

säure in Wasser und Alkohol bei Kohle und Seide ist beinahe genau dasselbe.

9. Der Temperatureinfluss ist gering.

10. In wässerigen Lösungen von Essigsäure wurde im Bereich von 0—94° für eine der Isopneumen ähnliche Beziehung (d. h. für konstantes $\frac{a}{v}$ und variables $\lambda$) die Gleichung:

$$\lg \lambda_t = \lg \lambda_0 - \gamma \left[\lg\left(\frac{a}{v}\right)\right] t$$

gefunden, wo $\lambda_0$ der $\lambda$-Wert für 0°, $t$ die Temperatur in Celsiusgraden, und $\gamma$ eine Konstante ist.

Für eine der Isosteren nahestehende Beziehung (d. h. für konstantes $\lambda$ und variables $\frac{a}{v}$) ergab sich:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{a}{v}\right)_0 - (\varrho - \varrho'\lambda)t,$$

wo $\varrho$ und $\varrho'$ Konstante sind.

11. Es wurde eine Reihe Reaktionsbeschleunigungen durch Kohle beobachtet: So bei der Oxydation von Ameisensäure, Citronensäure und Mandelsäure, von Glycerin, bei der Hydrolyse von Chlor und Brom (?), bei der Esterifizierung von organischen Säuren in alkoholischer Lösung; ferner wurde eine Zersetzung des Phenylthioharnstoffes durch Kohle gefunden.

12. Als eine Folge von Reaktionen an der Oberfläche ergab sich eine Verkleinerung der $c$-Werte bei kleinen Konzentrationen und dadurch verursacht eine Vergrösserung der Werte von $\lambda$. Umgekehrt musste erwartet werden, dass Reaktionen an Oberflächen bei zunehmender Konzentration des reagierenden Stoffes und gegebener Oberflächengrösse immer weniger beschleunigt werden, um schliesslich eine von der Konzentration nahe unabhängige Geschwindigkeit zu erreichen.

13. Hydroxylion wirkt suspendierend auf Kohle, und zwar existiert ein Maximum dieser Wirkung; den gleichen Einfluss übt Pikrinsäure aus; auch bei ihr lässt sich das Maximum trotz des geringen Konzentrationsbereiches gut beobachten. Die Suspensionen werden durch Elektrolyte gefällt.

b. Als theoretische Ergebnisse möchte ich feststellen:

1. Die Adsorptionserscheinungen lassen sich zweckmässig auf Änderung der Oberflächenspannung „fest—flüssig" zurückführen, und zwar auf den (schon von Gibbs) gegebenen Satz: dass Stoffe, die die

Oberflächenspannung erniedrigen, adsorbiert werden müssen, und umgekehrt.

Dies drückt sich analytisch in der Gleichung:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}$$

aus; hier ist $\Gamma$ der Überschuss an gelöstem Stoff, der wirklich an der Oberfläche vorhanden ist, über die Menge, die dort wäre, wenn die Konzentration sich gleichmässig bis zur Grenzfläche ausdehnte, pro Oberflächeneinheit gerechnet; $\sigma$ ist die Oberflächenspannung, $C$ die Konzentration, und zwar die Gesamtkonzentration $\frac{a}{v}$, $R$ und $T$ haben die bekannte Bedeutung.

2. Als Folgerung aus diesem Satze ergibt sich (auch nach Gibbs): dass kleine Mengen eines gelösten Stoffes wohl die Oberflächenspannung stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen können.

Hiernach liess sich voraussehen:

3. Dass die Oberflächenspannungskurven von Gemischen zweier Stoffe wohl ein Minimum haben könnten oder unterhalb der geraden Verbindungslinie der Oberflächenspannungen der beiden reinen Stoffe liegen dürften, dass sie aber im allgemeinen kein Maximum haben würden.

Dies bestätigt sich:

4. für die Oberflächenspannung „flüssig—gasförmig" in Gemischen zweier Flüssigkeiten.

Übertrug man dies Ergebnis auf die Oberflächenspannung „fest—flüssig", was

5. wegen der empirisch gefundenen grossen Ähnlichkeit der verschiedenen Oberflächenspannungserscheinungen berechtigt war, so ergaben sich folgende Sätze:

6. Negative Adsorptionen sind selten und, wenn überhaupt vorhanden, sehr klein (vgl. Punkt a, 7).

7. Daher wird ein Stoff $A$ im Lösungsmittel $B$ und ein Stoff $B$ im Lösungsmittel $A$ adsorbiert (vgl. Punkt a, 7).

8. In einem Lösungsmittel mit grosser Oberflächenspannung ($sf$) werden Stoffe im allgemeinen um so stärker adsorbiert, je kleiner deren Oberflächenspannung ($sf$) ist (vgl. Punkt a, 5).

9. Nur in einem Stoff mit grosser ($sf$) treten starke Adsorptionen ein; in einem Stoff mit kleiner ($sf$) sind die Adsorptionen im allgemeinen gering (vgl. Punkt a, 6).

Geht man einen Schritt weiter und verknüpft die empirisch gefun-

dene Adsorptionsisotherme (Punkt a, 2) mit der thermodynamisch gegebenen Gleichung (Punkt b, 1), so ergibt sich

10. für verdünnte Lösungen eine Gleichung für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration, die sich befriedigend für die Erniedrigung der Oberflächenspannung (*fg*) von Wasser auf Zusatz geringer Stoffmengen (Fettsäuren) anwenden lässt.

Es lässt sich hieraus schliessen,

11. dass das Wesentliche in der Gestalt der Adsorptionsisotherme, das starke Ansteigen der Oberflächenkonzentration bei kleinen Konzentrationen in der Lösung, darauf zurückzuführen ist, dass kleine Mengen eines gelösten Stoffes die Oberflächenspannungen verhältnismässig viel stärker vermindern als grössere.

Zieht man noch die zweite empirisch gefundene Tatsache hinzu, dass der Einfluss des festen adsorbierenden Stoffes nur sekundär von Bedeutung ist (vgl. Punkt a, 8), so liess sich

12. die Oberflächenspannung (*sf*) als eindeutige Funktion der Konzentration $\frac{a}{v}$ auffassen; die Versuche mit konstantem $\frac{a}{v}$ und variablem $m$ waren somit Versuche bei konstanter Oberflächenspannung. Daraus durfte für die Verteilung bei dem differentialen Vorgange eine Gültigkeit des Henryschen Satzes abgeleitet werden, was zur Formel:

$$dx = \lambda \frac{a - x}{v} dm$$

führte; diese entsprach der beobachteten (vgl. Punkt a, 2).

13. Das thermische Verhalten (vgl. Punkt a, 10) spricht für ein geradliniges Sinken der Oberflächenspannung (*sf*) mit der Temperatur.

14. Die Adsorbierbarkeit eines Stoffes in wässeriger Lösung (mit andern Worten, die Grösse seiner Oberflächenspannung (*sf*), vgl. b, 8 und 9) steht mit einer Reihe anderer Eigenschaften desselben in wässeriger Lösung im Zusammenhang: und zwar wird ein Stoff in Wasser umso stärker adsorbiert, je stärker er im allgemeinen die Oberflächenspannung (*fg*) erniedrigt, die Kompressibilität, die Lösefähigkeit erhöht und anderes mehr.

Zum Schluss möchte ich des anregenden Verkehrs mit Freunden und Kollegen im Leipziger physik.-chem. Institut gedenken und auch an dieser Stelle Herrn Geh.-Rat Ostwald, Herrn Prof. Bodenstein, vor allem den Herren Prof. Luther und Liebmann für mannigfache Unterstützung danken.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, Juni 1906.

# Studie über Indikatoren.

Von

**Eduard Salm.**

(Mit 5 Figuren im Text und einer Tabellentafel.)

## I. Teil.

## Die Verwendung der Indikatoren zu Affinitätsmessungen.

Der noch vor wenigen Jahrzehnten so unbestimmte und so viel diskutierte Begriff der „Stärke" von Säuren und Basen kann jetzt, dank der elektrolytischen Dissociationstheorie, als ein wohl definierter gelten. Seit den grundlegenden Untersuchungen Ostwalds wissen wir, dass die Dissociationskonstante das absolute Mass der Stärke darstellt, und die Kenntnis dieser charakteristischen, mit der chemischen Natur der Elektrolyte in so inniger Beziehung stehenden Konstante hat in neuerer Zeit immer mehr an Interesse und Bedeutung gewonnen.

### Methoden zur Bestimmung der Dissociationskonstante.

Mit Hilfe des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes können wir die Affinitätskonstante einer Säure berechnen, wenn die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration einer Lösung von bekanntem Säuregehalt gemessen wird, die einer Base in entsprechender Weise durch Ermittlung der $OH'$-Ionenkonzentration. Unter den zahlreichen Methoden, welche uns zur Bestimmung des $H^{\cdot}$-, bzw. des $OH'$-Gehalts zur Verfügung stehen, nimmt die Leitfähigkeitsmessung eine hervorragende Stellung ein. Bei sehr schwach dissociierten Verbindungen indes ist diese Methode nur unter ausserordentlichen Vorsichtsmassregeln anwendbar, weil bei der geringen Eigenleitfähigkeit der Substanzen manchmal unvermeidliche Verunreinigungen des Lösungswassers, sowie andere Fehlerquellen die Resultate der Messungen sehr beeinträchtigen können. Es gibt ferner eine Reihe von Methoden, welche auf der Messung der katalytischen Wirkungen der Wasserstoffionen beruhen, so sind z. B. proportional der $H^{\cdot}$-Konzentration die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion[1]:

---

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 226 (1889). — Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **29**, 385 (1884); **31**, 307 (1885).

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6,$$
Rohrzucker Dextrose Fruktose

ferner die Geschwindigkeit der Esterkatalyse, z. B. der Spaltung von Methylacetat in Essigsäure und Methylalkohol[1]):

$$CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3OH,$$

der Überführung von Acetamid in Ammoniumacetat[2]):

$$CH_3CONH_2 + H_2O = CH_3COONH_4,$$

des Zerfalls des Diazoessigesters in Glykolsäureester und Stickstoff[3]):

$$N_2CH.COOC_2H_5 + H_2O = (OH)H_2C.COOC_2H_5 + N_2,$$

der Auflösung von Calciumoxalat[4]) u. a. m.

Die $OH'$-Konzentration einer Lösung lässt sich ermitteln aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern[5]), aus der katalytischen Beschleunigung der Umwandlung von Diacetonalkohol in Aceton[6]):

$$CH_3.CO.CH_2.C\begin{cases}CH_3\\OH\\CH_3\end{cases} = 2CH_3.CO.CH_3,$$

von Hyoscyamin in Atropin[7]) usw.

Nicht unerwähnt sei die Bestimmung der $H^{\cdot}$-, bzw. $OH'$-Konzentration durch Messung der elektromotorischen Kraft von $H^{\cdot}$-Konzentrationsketten.

Allen diesen Verfahren haftet jedoch der Übelstand an, dass die Messung der Ionenkonzentration eine ziemlich umständliche Apparatur und vor allen Dingen einen recht erheblichen Zeitaufwand erfordert, auch ist die Mehrzahl der Methoden keiner allgemeinen Anwendbarkeit fähig, so geeignet ein jedes Verfahren in besondern Fällen auch sein mag.

## Die Indikatorenmethode.

Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Messung des Wasserstoffionengehalts[8]) einer Lösung auf kolorimetrischem Wege ist von

---

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **28**, 449 (1883).

[2]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **27**, 1 (1883).

[3]) Bredig und Fraenkel, Z. f. Elektroch. **11**, 525 (1905).

[4]) Ostwald. Journ. f. prakt. Chemie (2) **28**, 494 (1883).

[5]) Warder, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1361 (1881). — Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **35**, 112 (1887). — Arrhenius, Diese Zeitschrift **1**, 110 (1887). — Shields, Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).

[6]) Koelichen, Diese Zeitschr. **33**, 129 (1900).

[7]) Will und Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2777 (1888).

[8]) Es wird sich empfehlen, die absolute Reaktion einer Lösung der Einfachheit halber auch in alkalischen Medien durch die Konzentration der Wasserstoffionen auszudrücken.

Friedenthal[1]) angegeben worden. Es beruht auf den Farbenänderungen, welche die als Indikatoren in der Acidimetrie und Alkalimetrie Verwendung findenden Farbstoffe in Lösungen verschiedener $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration aufweisen.

Zum qualitativen Nachweis von Wasserstoffionen ist die Indikatorreaktion schon mehrfach verwendet worden. Besonders erwähnt sei, dass Lobry de Bruyn[2]) im Jahre 1899 zur Ermittlung der relativen Stärke organischer Säuren das Kongorot vorgeschlagen hat. Je stärker eine Säure ist, um so stärker blau färbt sich Kongopapier; als Zwischenfarben beobachtet man grünlichblau oder violett. Bei Anwendung von Kongopapier gelingt es z. B., den Unterschied der Stärke der Phosphorsäure und Salzsäure zu zeigen, ferner der Ameisensäure und Essigsäure, der Glykolsäure und Milchsäure. Sehr scharf lässt sich die verschiedene Stärke der Essigsäure und ihrer drei Halogensubstitutionsprodukte, die Zunahme der Stärke von der Bernsteinsäure zur Malonsäure und zur Oxalsäure, bzw. von der Bernsteinsäure zur Äpfelsäure und zur Weinsäure demonstrieren usw.

Dieses rein qualitative und bei ausschliesslicher Anwendung von Kongorot immerhin nur in engen Grenzen anwendbare Verfahren wird zu einer sehr bequemen und exakten quantitativen Methode, wenn man mit Friedenthal nicht einen einzigen Indikator, sondern eine ganze Reihe von Indikatoren verwendet; denn der Farbenumschlag verschiedener Indikatoren wird — im Sinne der Ostwaldschen Indikatorentheorie — gemäss ihrer verschiedenen Dissociationskonstante bei sehr verschiedenem $H^{\cdot}$-Gehalt erfolgen, so dass anderseits diese charakteristischen Indikatorfärbungen ein vorzügliches Mittel abgeben zur Erkennung des Grades der Acidität oder Alkaleszenz einer Lösung.

Zur Verwertung der Indikatorfärbungen für Reaktionsmessungen müssen wir — da die genaue Charakterisierung einer Farbe fast zu den Unmöglichkeiten gehört — „eine lückenlose Serie von genau bekannten Reaktionsstufen herstellen und die Färbung solcher Lösungen von bekanntem $H^{\cdot}$-Ionengehalt nach Zusatz genau definierter Indikatormengen kolorimetrisch vergleichen mit der Färbung der zu prüfenden Flüssigkeiten[3])."

Die Ausführung von Affinitätsmessungen nach diesem kolori-

---

[1]) Vergl. Friedenthal, Z. f. Elektroch. **10,** 114 (1904); vergl. ferner Salm, Z. f. Elektroch. **10,** 342 (1904) und **12,** 99 (1906).

[2]) Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas et de la Belgique **18,** 299 (1899); Referat Chemiker-Zeitung.

[3]) H. Friedenthal, loc. cit.

metrischen Prinzip erforderte somit vorerst die Herstellung einer solchen lückenlosen Serie von Vergleichslösungen mit genau bekanntem $H^{\cdot}$-Ionengehalt.

## Die Standardlösungen.

Die $H^{\cdot}$-Konzentrationen, die wir in wässeriger Lösung herzustellen vermögen, liegen, wie aus den Messungen von Kohlrausch[1]) an bestleitender Salzsäure (6·034-norm. $HCl$, $\varkappa_{18} = 7615 . 10^{-4}$) und bestleitender Kalilauge (6·744-norm. $KOH$, $\varkappa_{18} = 5434 . 10^{-4}$) hervorgeht, ungefähr zwischen den Grenzen 2-norm. $H^{\cdot}$ und $5 . 10^{-15}$ norm. $H^{\cdot}$ (= 2-norm. $OH'$). Zur Herstellung einer für alle Fälle ausreichenden Vergleichsskala wurde dieses Intervall in 17, nach absteigenden Zehnerpotenzen des $H^{\cdot}$-Ionengehalts geordnete Stufen eingeteilt. Die an $H^{\cdot}$-Ionen stärksten und schwächsten Lösungen wurden aus Salzsäure, bzw. Kalilauge unter Zugrundelegung ihrer aus Leitfähigkeitsmessungen bekannten Dissociationsverhältnisse hergestellt, zu den mittlern Stufen wurden entsprechend verdünnte Säure- und Alkalilösungen, sowie auch schwache Elektrolyte, Säuren und Basen von geringer Dissociationskonstante, wie Borsäure ($K = 1{\cdot}7 . 10^{-9}$) und Anilin ($K = 4{\cdot}9 . 10^{-10}$) verwendet. Am schwierigsten war die Anfertigung von Lösungen mit genau definiertem $H^{\cdot}$-Ionengehalt in der Nähe des Neutralpunktes. Es ist kaum möglich, diese Stufen durch entsprechende Verdünnung der stärkern zu bereiten; denn bei den äusserst geringen Konzentrationen, die hier in Frage kommen würden, fallen auch kleine Versuchsfehler, zufällige Verunreinigungen usw. ausserordentlich ins Gewicht, zudem wären solche Lösungen sehr wenig haltbar. Am zweckmässigsten verwendet man Lösungen von Salzen schwacher Basen mit starken Säuren oder starker Basen mit schwachen Säuren, wie Chlorammonium, primäres und sekundäres Natriumphosphat und dergleichen. Besonders die Alkaliphosphate sind zu dem genannten Zweck sehr geeignet. Die wässerige Lösung des primären Natriumphosphats, $NaH_2PO_4$, reagiert schwach sauer infolge Abspaltung von $H^{\cdot}$-Ionen:

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows Na^{\cdot} + H_2PO_4';$$
$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4''.$$

Die wässerige Lösung des sekundären Phosphats, $Na_2HPO_4$, reagiert durch Hydrolyse schwach alkalisch:

$$Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + HPO_4'';$$
$$HPO_4'' + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4' + OH'.$$

---

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 154. 158.

Die $H^{\cdot}$-Konzentration einer Zehntelnormallösung von $NaH_2PO_4$ beträgt, wie aus den weiter unten angeführten Messungsergebnissen hervorgeht, rund $1.10^{-5}$ norm. $H^{\cdot}$, die der $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$-Lösung etwa $1.10^{-9}$ norm. $H^{\cdot}$[1]). Durch Mischen von $^1/_{10}$-norm. $NaH_2PO_4$ und $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$-Lösungen in verschiedenen Verhältnissen gelingt es daher leicht, alle Stufen in der Nähe des Neutralpunktes mit genau definiertem $H^{\cdot}$-Ionengehalt herzustellen, und durch die schwachen Elektrolyte sind diese Stufen gegen Reaktionsverschiebung (durch Spuren von $NH_3$, $CO_2$ usw.) weitgehend geschützt.

Die Bereitung einwandfreier Standardstufen, deren Richtigkeit für die Resultate der kolorimetrischen Affinitätsmessung offenbar von ausschlaggebender Bedeutung ist, erforderte eine möglichst genaue Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration einer grossen Anzahl Lösungen. Nicht nur die Reaktion der für die mittlern (neutralen) Stufen zu verwendenden Phosphatlösungen, sowie der verschiedenen Mischungen von $^1/_{10}$-norm. $NaH_2PO_4$ und $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$ war zu ermitteln, auch musste — wegen der Unsicherheit, mit welcher bei den starken Elektrolyten, namentlich in konzentrierten Lösungen — die Bestimmung des Dissociationsgrades aus Leitfähigkeitsmessungen behaftet ist[2]), die $H^{\cdot}$-Konzentration der stark sauren und stark alkalischen Stufen noch nach einer andern Methode festgestellt werden. Die Auswertung des $H^{\cdot}$-Ionengehalts der verschiedenen Lösungen geschah durch Messung der elektromotorischen Kraft von $H^{\cdot}$-Konzentrationsketten.

### Die Gaskettenmessung.

Die Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette von dem Typus:

$$H_2 \mid HX_{\text{konz.}} \mid HX_{\text{verd.}} \mid H_2$$

ergibt uns mit Hilfe der Nernstschen Formel:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2},$$

in welcher $R$ die Gaskonstante, $T$ die absolute Temperatur und $F$ die Faradaysche Konstante (96540 Coulombs pro g-Äquivalent) bedeutet, das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentrationen in den beiden Lösungen, $\frac{C_1}{C_2}$. Ist $C_1$, der $H^{\cdot}$-Gehalt der einen Lösung, bekannt, so

[1]) Alle Angaben beziehen sich auf Zimmertemperatur, 18—19°.

[2]) Vgl. hierüber: **Abegg**, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation, S. 81 (Stuttgart, Enke 1903); ferner **Drucker**, Anomalie der starken Elektrolyte (ebendaselbst 1905).

können wir die Konzentration der Wasserstoffionen in der zweiten Lösung, $C_2$, berechnen.

Wenn wir $R$ in elektrischem Masse ausdrücken und an Stelle des natürlichen den für die Rechnung bequemern dekadischen Logarithmus einführen, so erhält die obige Formel die Gestalt:

R = 44,137

$$E = 0{\cdot}000198\,.\,T \lg \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt.}$$

Da die nachfolgend beschriebenen Messungen bei der mittlern Temperatur von 19° ausgeführt wurden, so ist für $T$ 292 einzusetzen, so dass:

$$E = 0{\cdot}0578 \lg \frac{C_1}{C_2}\,.$$

Das Diffusionspotential in der Kette wurde durch Anwendung des Nernst-Bugarszkyschen Kunstgriffs[1]), Auflösen der Elektrolyte in einer verhältnismässig vielmals konzentriertern Lösung eines indifferenten Salzes, auf einen verschwindend kleinen Wert herabgedrückt. Als indifferentes Salz wurde Chlornatrium verwendet.

### Versuchsanordnung und Apparatur.

Bei den Messungen wurde die übliche Anordnung des Kompensationsverfahrens nach Poggendorff gewählt, dessen Einzelheiten schon vielfach ausführlich beschrieben worden sind. Es sei nur erwähnt, dass als konstante Stromquelle ein aus drei Zellen bestehender Akkumulator (von 30 Ampèrestunden Kapazität bei $^1/_2$ Ampère Entladestromstärke) verwendet wurde, der durch eine Kohlrauschsche Brückenwalze oder auch einen 1 m langen gestreckten Platiniridiumdraht kurz geschlossen wurde. Als Nullinstrument diente ein Lippmannsches Kapillarelektrometer mit senkrechter Kapillare[2]). Die Genauigkeit der Messungen betrug $\pm$ 1 Millivolt. Eine Steigerung der Empfindlichkeit anzustreben, war zwecklos, da andere Einflüsse bei den Messungen grössere Fehler verursachen. Als Normalelement wurde ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Westonelement benutzt, dessen elektromotorische Kraft 1·0192 Volt betrug.

Die Kalibrierung des Brückendrahtes wurde vorgenommen nach der Methode von Strouhal und Barus[3]) unter Verwendung eines Telephons (mit Wechselstrom) als Nullinstrument.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 150 (1897).

[2]) Vergl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen (2. Aufl.) S. 337.

[3]) Wied. Ann. **10**, 326 (1880).

Als Elektrodengefässe sind mannigfache, zumeist recht komplizierte Apparate in Vorschlag und Anwendung gekommen. Zu den vorliegenden Versuchen wurden einfache U-Röhren aus Jenenser Glas von 18 mm lichter Weite und 60, bzw. 90 mm Schenkellänge benutzt, wie sie Fig. 1 veranschaulicht. Die Röhrchen sind mittels Metallfedern auf einer Messingplatte nebeneinander montiert. Die Elektrode, sowie das Zu- und Ableitungsrohr für Wasserstoff werden durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen in die Gefässe eingeführt. Die Verbindung der Elektrodenflüssigkeiten miteinander wird durch ein Glasrohr von der in Fig 1 angedeuteten Form bewerkstelligt, durch welches mehrere, mit $^1/_{10}$-norm. Kochsalzlösung getränkte Baumwollfäden gezogen werden.



Fig. 1.

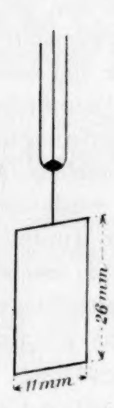



Fig. 2.

Diese einfachen Elektrodengefässe haben sich durchaus bewährt; sie haben den Vorzug, dass die zur Messung notwendigen Flüssigkeitsmengen sehr gering sein können, und die Röhren sehr leicht zu reinigen sind.

Die als Elektroden verwendeten dünnen Platinbleche hatten je ungefähr 3 qcm einseitige Oberfläche. An jedes Blech war ein mit Glas überzogener Platindraht angeschweisst (Fig. 2). Zur Reinigung wurden die Elektroden nach der Vorschrift von Wilsmore[1]) im Gebläse ausgeglüht und in Kalilauge, Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure und Was-

[1]) Diese Zeitschr. 35, 295 (1900).

ser der Reihe nach ausgekocht, sodann nach dem Verfahren von Lummer und Kurlbaum[1]) platiniert und von etwa absorbiertem Chlor durch kathodisches Polarisieren und wiederholtes Auskochen mit Wasser befreit.

Es wurde versucht, ein schnelleres Einstellen der Kette durch Verwendung palladinierter Elektroden zu erzielen. Eine geeignete Palladinierungsflüssigkeit erhält man ganz analog der Lummer-Kurlbaumschen Platinierungsflüssigkeit durch Auflösen von 1 g Palladiumchlorid in 30 g Wasser; als Katalysator wurden der Lösung etwa 5 % Platinierungsflüssigkeit zugesetzt. Nach einigen Versuchen wurde von der Benutzung palladinierter Platin- oder Palladiumbleche wieder Abstand genommen, da diese keinen Vorzug vor den platinierten Elektroden zu besitzen scheinen.

Das Beladen der Elektroden geschah durch längeres Hindurchleiten von Wasserstoff durch die zu messenden Lösungen. Das elektrolytische Laden der Palladiumelektroden nach Fraenkel[2]) hat sich nicht bewährt; denn nur sehr selten gelang es, nach diesem Verfahren beide Elektroden gleichmässig zu laden.

Der Wasserstoff wurde in Kippschen Apparaten aus chemisch reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt, durch Kaliumpermanganat und konzentrierte Kalilauge gewaschen und sodann — um Konzentrationsänderungen der Elektrolyte durch den Gasstrom zu vermeiden — durch dieselben Lösungen wie die zu messenden geleitet. Bei einigen Versuchen wurde der Wasserstoff in dem von Vèzes und Labatut[3]) angegebenen Apparat elektrolytisch entwickelt, doch leidet die Vorrichtung noch an einigen konstruktiven Mängeln, weshalb diese sonst so bequeme Darstellungsweise vorläufig wieder aufgegeben wurde. Übrigens stimmten die mit dem aus Zink und Schwefelsäure und dem elektrolytisch dargestellten Wasserstoff erhaltenen Werte völlig überein[4]).

Zur Prüfung der ganzen Versuchsanordnung wurde zuerst die Konzentrationskette:

$$H_2 \vdots Pt \mid {}^1/_{100}\text{-norm. } HCl \mid {}^1/_{1000}\text{-norm. } HCl \mid Pt \vdots H_2$$

---

[1]) Verhandl. der Physik. Gesellsch. zu Berlin **14**, 66 (1895).

[2]) Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol. **96**, 601 (1903).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 464 (1902).

[4]) Bei neuern Messungen im Friedenthalschen Laboratorium wurde reiner Wasserstoff dargestellt durch Einwirkung von Kalilauge (oder Natronlauge) auf Aluminiumspäne im Kippschen Apparat. Der so erhaltene Wasserstoff ist sehr rein und dem aus Zink und Säure gewonnenen sicherlich überlegen. Die häufige Schwierigkeit, bei Gaskettenmessungen dieser Art zu konstanten Werten zu gelangen, hängt wahrscheinlich in hohem Masse ab von der Reinheit des Wasserstoffs.

gemessen. Aus der Formel:

$$E = 0{\cdot}0578 \lg \frac{C_1}{C_2}$$

folgt, dass für $\frac{C_1}{C_2} = 10$ die elektromotorische Kraft der Kette 0·0578 Volt betragen muss. Die Messung dieser Kette, welche im Laufe der Untersuchung wiederholt ausgeführt wurde, bot ein bequemes Mittel, um den Zustand der Apparatur zu kontrollieren.

**Messungen.**

Die zur Vermeidung der Flüssigkeitskette in Zehntelnormalkochsalzlösung aufgelösten Elektrolyte wurden gegen eine 0·0104-norm. Salzsäure (ebenfalls in $^1/_{10}$-norm. *NaCl* aufgelöst) geschaltet, welche in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion $^1/_{100}$-norm. ist. Um ganz sicher zu gehen, wurden bei den ersten Messungen die mit $^1/_{100}$-norm. *HCl* als Vergleichsflüssigkeit gewonnenen Resultate dadurch kontrolliert, dass die Lösungen ausserdem mit $^1/_{1000}$-norm. *HCl*, welche als vollkommen dissociiert zu betrachten ist, kombiniert wurden. Die Übereinstimmung der mit $^1/_{100}$-norm. *HCl* und $^1/_{1000}$-norm. *HCl* als Vergleichsflüssigkeiten gemessenen $H^{\cdot}$-Konzentrationen war stets eine durchaus befriedigende[1]).

Das Einstellen der Kette dauert mehrere Stunden; konstante Zahlen wurden in der Regel erst nach zwei- bis dreistündigem Durchleiten von Wasserstoff erhalten.

Bei jeder einzelnen Messung wurde die elektromotorische Kraft des als Arbeitselement dienenden Akkumulators mit dem Standardelement verglichen.

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der 17 Standardlösungen, sowie die Resultate der Reaktionsmessungen an[2]).

Messungsergebnisse.

| Stufe | Zusammensetzung | Gemessene $H^{\cdot}$-Konzentration |
|---|---|---|
| A. (2-norm. $H^{\cdot}$) | 6·034 -norm. *HCl* | [3]) |
| B. (1-norm. $H^{\cdot}$) | 1·35 -norm. *HCl* | [3]) |
| I. ($1.10^{-1}$-norm. $H^{\cdot}$) | 0·103 -norm. *HCl* | [3]) |
| II. ($1.10^{-2}$-norm. $H^{\cdot}$) | 0·0104-norm. *HCl* | |
| III. ($1.10^{-3}$-norm. $H^{\cdot}$) | 0·001 -norm. *HCl* | $1{\cdot}1.10^{-3}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| IV. ($1.10^{-4}$-norm. $H^{\cdot}$) | 0·0001-norm. *HCl* | $1{\cdot}0.10^{-4}$-norm. $H^{\cdot}$ |

[1]) Vgl. Z. f. Elektroch. **10**, 342 (1904).

[2]) Vgl. die frühern Messungen: Z. f. Elektroch. **10**, 342 und 343 (1904).

[3]) Bei den stärksten Säuren, den Stufen *A*, *B* und *I*, stellten sich bei der Messung Schwierigkeiten ein, die vielleicht daher rühren, dass beim Durchleiten

Den Bereich zwischen den Stufen V und XI umfassen die Lösungen der drei Natriumphosphate $NaH_2PO_4$, $Na_2HPO_4$, $Na_3PO_4$ [1]).

Reaktion der Phosphatlösungen.

| | |
|---|---|
| $^1/_{10}$-norm. $NaH_2PO_4.H_2O$ | $9{\cdot}3.10^{-5}$-norm. $H^{\cdot}$ [2]) |
| $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4.12\,H_2O$ | $1{\cdot}3.10^{-9}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| $^1/_{10}$-norm. $Na_3PO_4.12\,H_2O$ | $4{\cdot}3.10^{-13}$-norm. $H^{\cdot}$ |

Durch Mischen der verschiedenen Phosphatlösungen in geeigneten Verhältnissen erhält man sehr brauchbare Standardstufen.

| Stufe | | Zusammensetzung | Gemessene $H^{\cdot}$-Konzentration |
|---|---|---|---|
| V. | $(1.10^{-5}$-norm. $H^{\cdot})$ | $^1/_{10}$-norm. $NaH_2PO_4$ | $9{\cdot}3.10^{-5}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| VI. | $(1.10^{-6}$-norm. $H^{\cdot})$ | {850 $^1/_{10}$-norm. $NaH_2PO_4$<br>{150 $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$ | $9{\cdot}7.10^{-7}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| VII. | $(1.10^{-7}$-norm. $H^{\cdot})$ | {450 $^1/_{10}$-norm. $NaH_2PO_4$<br>{550 $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$ | $1{\cdot}5.10^{-7}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| VIII. | $(1.10^{-8}$-norm. $H^{\cdot})$ | { 50 $^1/_{10}$-norm. $NaH_2PO_4$<br>{950 $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$ | $1{\cdot}0.10^{-8}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| IX. | $(1.10^{-9}$-norm. $H^{\cdot})$ | $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$ | $1{\cdot}3.10^{-9}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| X. | $(1.10^{-10}$-norm. $H^{\cdot})$ | {970 $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$<br>{ 30 $^1/_{10}$-norm. $Na_3PO_4$ | $9{\cdot}8.10^{-11}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| XI. | $(1.10^{-11}$-norm. $H^{\cdot})$ | {860 $^1/_{10}$-norm. $Na_2HPO_4$<br>{140 $^1/_{10}$-norm. $Na_3PO_4$ | $1{\cdot}3.10^{-11}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| XII. | $(1.10^{-12}$-norm. $H^{\cdot})$ | 0·0102-norm. $KOH$ | $1{\cdot}2.10^{-12}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| XIII. | $(1.10^{-13}$-norm. $H^{\cdot})$ | 0·104 -norm. $KOH$ | $1{\cdot}3.10^{-13}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| XIV. | $(1.10^{-14}$-norm. $H^{\cdot})$ | 1·38 -norm. $KOH$ | $2{\cdot}0.10^{-14}$-norm. $H^{\cdot}$ |
| XV. | $(5.10^{-15}$-norm. $H^{\cdot})$ | 6·8 -norm. $KOH$ | $5{\cdot}1.10^{-15}$-norm. $H^{\cdot}$ |

Die angegebenen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen sind die Mittelwerte sehr zahlreicher Messungen mit wiederholt erneuerten Lösungen. Die Differenzen der für eine Lösung erhaltenen Zahlen sind relativ gering; den Grad der Übereinstimmung zeigt z. B. folgende Reihe von Messungen an Stufe VII, welche zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Lösungen ausgeführt wurden.

Stufe VII.

| | $H^{\cdot}$-Konzentration |
|---|---|
| 1. | $1{\cdot}55.10^{-7}$ |
| 2. | $1{\cdot}50.10^{-7}$ |
| 3. | $1{\cdot}40.10^{-7}$ |

von Wasserstoff $HCl$ aus der Lösung entfernt wird, und auf diese Weise die Konzentration sich beständig ändert.

[1]) Die Präparate waren von Kahlbaum bezogen.

[2]) Die abweichende Zahl in Z. f. Elektroch. **10**, 343 (1904): $3{\cdot}3.10^{-5}$-norm. $H^{\cdot}$ rührt daher, dass die Formel des primären Natriumphosphats irrtümlich für $NaH_2PO_4.12\,H_2O$ gehalten wurde, statt $NaH_2PO_4.H_2O$. Die Zehntelnormallösung war daher in Wirklichkeit fast $^1/_4$-normal.

Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der aus Leitfähigkeitsdaten und aus Gaskettenmessungen ermittelten $H^{\cdot}$-Konzentrationen. Wenn auch bei den stärksten Säuren (A, B, I) keine zuverlässigen Werte erhalten werden konnten, so hat doch bei den entsprechenden alkalischen Stufen die Leitfähigkeitsmessung so überraschend richtige Resultate geliefert, dass man wohl zur Annahme berechtigt ist, dass auch für die sauren Lösungen, bis in die höchsten Konzentrationen, der Dissociationsgrad sich aus Leitfähigkeitsmessungen berechnen lässt.

Wir sind nunmehr im Besitze einer lückenlosen Reihe von genau definierten Standardlösungen, welche von der stärksten Säure bis zur stärksten Base in regelmässigen Intervallen das ganze Gebiet der in wässeriger Lösung überhaupt möglichen $H^{\cdot}$-Konzentrationen umfassen.

## Prüfung der Indikatoren.

Nachdem in den Standardlösungen eine sichere Grundlage für die kolorimetrischen Affinitätsmessungen geschaffen war, wurde dazu übergegangen, die Färbungen der Normalstufen mit den verschiedensten Indikatoren zu untersuchen. Friedenthal[1]) hatte bereits eine Reihe von Indikatoren geprüft und eine Tabelle der Farbenumschläge aufgestellt; jedoch waren die Vergleichsflüssigkeiten, welche den Angaben zugrunde lagen, damals noch mit beträchtlicher Unsicherheit behaftet. Diese Unsicherheit ist jetzt geschwunden; wiederholte Gaskettenmessungen haben die Richtigkeit der oben angegebenen Standardstufen dargetan, und diese leicht reproduzierbaren Standardlösungen bieten ein bequemes Mittel zur Klassifizierung der Indikatoren.

Eine grosse Zahl von Indikatoren ist in den Bereich der Untersuchung gezogen worden. Die Resultate der Färbungen zeigt die beigefügte Tabelle I. Tabelle II enthält eine für Reaktionsmessungen ausreichende Stufenleiter von Indikatoren. Man sieht, dass für alle Reaktionsstufen Indikatoren vorhanden sind, welche die betreffende Wasserstoffionenkonzentration durch einen deutlichen Farbenumschlag anzeigen.

Durch das Studium neuer Indikatoren soll die Reihe der in den Tabellen angeführten noch erweitert werden.

Die Indikatorlösungen wurden aus besonders reinen, von Dr. Grübler & Cie. in Leipzig bezogenen Präparaten zumeist nach den Angaben von Glaser[2]) bereitet und in braunen Tropfflaschen aufbewahrt;

[1]) Z. f. Elektroch. **10**, 114 (1904).

[2]) Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. Wiesbaden 1901.

sie enthielten durchweg 0·1—0·15 g Substanz in 100 ccm des Lösungsmittels[1]).

Die Färbungen wurden vorgenommen in Gläschen mit planem Boden von gleichem Inhalt (10 ccm) und gleicher Höhe (10 cm) und das Licht von einer weissen Unterlage (Milchglasplatte) durch die Lösungen geworfen. Die Farbenangaben beziehen sich stets auf durchfallendes Licht.

Die Farbennuancen ändern sich natürlich mit der Menge des der Lösung zugesetzten Indikators, besonders in den Fällen, wo die Massenwirkung des Indikators in Betracht kommt; denn Änderungen des Dissociationsgrades des Indikators bewirken auch Änderungen der Farbe. Diese Massenwirkung des Indikators lässt sich demonstrieren bei jeder Lösung von geeigneter Zusammensetzung, nämlich bei allen Lösungen, bei welchen schwache Elektrolyte eine massgebende Rolle spielen. Bei einer Natronlauge z. B., welche mit überschüssigem Phenol geschüttelt ist, oder bei der durch Hydrolyse schwach alkalisch reagierenden Natriumacetatlösung u. a. m. bewirkt jeder Tropfen Phenolphtaleïn Steigerung der Rotfärbung.

Da die Indikatorkonzentration von wesentlichem Einfluss ist auf die Art der Färbung, so ist auch bei der Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit der Gebrauch der Tabelle in aller Strenge nur dann zulässig, wenn man dieselben Konzentrationsverhältnisse innehält, welche den angegebenen Farbenumschlägen zugrunde liegen, nämlich 10 ccm der zu untersuchenden Lösung mit 0·1 ccm der Indikatorlösung versetzt. Bei direkt vergleichenden Messungen, bei denen die Art der Färbung ohne Belang ist, ist die Indikatorkonzentration von geringerer Bedeutung. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Farbenumschläge fast immer um so deutlicher sind, je weniger Indikator angewendet wird; bei Zusatz einer grössern Indikatormenge verwischen sich sehr oft die Unterschiede in den Nuancen.

### Ausführung der kolorimetrischen Reaktionsmessungen.

In welcher Weise man zur Reaktionsbestimmung verfährt, ergibt sich unmittelbar aus einer Betrachtung der Tabelle. Haben wir eine

[1]) Die aufgelöste Indikatormenge war nicht für alle Präparate genau gleich; sie richtete sich nach der Färbekraft des betreffenden Indikators. In der Regel wurde die Lösung so verdünnt, dass ein Tropfen in 10 ccm der in Betracht kommenden Standardlösung eine nicht zu intensive, aber noch deutliche Färbung hervorrief.

beliebige Flüssigkeit[1]), deren Wasserstoffionengehalt festgestellt werden soll, und finden wir z. B., dass der Zusatz eines Tropfens Alkanninlösung zu 10 ccm der Flüssigkeit Rosafärbung hervorruft, so wissen wir, dass die Konzentration an Wasserstoffionen nur liegen kann zwischen 2-norm. $H^{\cdot}$ und $1.10^{-9}$ norm. $H^{\cdot}$. Wir versetzen jetzt eine zweite Probe unserer Lösung mit einem Indikator, der bei $1.10^{-8}$ norm. $H^{\cdot}$ einen deutlichen Farbenumschlag zeigt, also etwa Neutralrot oder Cyanin; sodann prüfen wir auf $C_{H^{\cdot}} = 1.10^{-7}$ norm. $H^{\cdot}$ z. B. mit Rosolsäure; ergibt sich Gelbfärbung, so ist das Reaktionsgebiet wieder enger eingegrenzt, nämlich zwischen 2-norm. $H^{\cdot}$ und $1.10^{-6}$ norm. $H^{\cdot}$. In der geschilderten Weise fahren wir mit dem Zusatz von Indikatoren systematisch fort, bis wir die $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung ermittelt haben.

Die kolorimetrische Reaktionsbestimmung lässt, wie man sieht, an Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung kaum zu wünschen übrig. Durch drei-, viermaligen Indikatorzusatz zu je 10 ccm der Lösung hat man die Zehnerpotenz der Wasserstoffionenkonzentration gefunden. Auch die Genauigkeit lässt sich in fast beliebiger Weise steigern; denn durch Herstellung der entsprechenden Vergleichslösungen bietet auch die Ermittlung der Zehntelstufe keine nennenswerten Schwierigkeiten.

In allen Fällen, wo die Kenntnis der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von Wichtigkeit ist, besitzen wir in den Indikatoren ein einfaches Mittel, um zum Ziele zu gelangen. So konnte Friedenthal[2]) mit Hilfe der Indikatoren nachweisen, dass die Mehrzahl der Körperflüssigkeiten der Menschen und Säugetiere, wie Blutserum, Galle, Milch, Darminhalt, Harn[3]), Sperma, fast absolut neutrale Flüssigkeiten darstellen, während sie früher für stark alkalisch gehalten wurden.

Ein besonderer Vorzug der Indikatorenmethode ist ihre fast universale Anwendbarkeit; bei den stärksten, wie bei den schwächsten Elektrolyten ist die Reaktionsmessung in gleich bequemer Weise und mit demselben Grade der Genauigkeit auszuführen.

Der Gang der Operationen bei der Affinitätsmessung möge an einem Beispiel näher beschrieben werden; es handle sich etwa um die Ermittlung der Dissociationskonstante der Oxalsäure.

---

[1]) Bei nahezu neutralen Lösungen, welche schwache Elektrolyte enthalten, zeigt der Indikator ohne weiteres die richtige $H^{\cdot}$-Konzentration an; fehlen die schwachen Elektrolyte, so bewirkt der Indikatorzusatz selber eine kleine Verschiebung des $H^{\cdot}$-Gehalts gegenüber der nicht mit Indikator versetzten Lösung. Vergl. hierüber: Salm, loc. cit. S. 345 und 346.

[2]) Verworns Archiv f. allgem. Physiologie 4, 44 (1904).

[3]) bei Pflanzennahrung.

Wir stellen uns eine Lösung der Säure von bestimmter Konzentration her, etwa eine zehntelmolare Lösung[1]). Durch Kolorimetrieren einiger Proben zu je 10 ccm mit verschiedenen Indikatoren finden wir, dass die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration zwischen $1.10^{-1}$ und $1.10^{-2}$-norm. $H^{\cdot}$ liegen muss. Bei der Untersuchung rief nämlich Methylviolett die für Stufe 1 charakteristische grünlichblaue Färbung hervor. Durch Vergleich dieser Färbung mit der entsprechenden von je 10 ccm der Zehntelstufen zwischen 1 und 2 konnte leicht festgestellt werden, dass die Färbung der Oxalsäurelösung identisch war mit der Färbung der Vergleichslösung[2]) von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration $6.10^{-2}$-norm. $H^{\cdot}$.

Also:

$$C_{H^{\cdot}} = \alpha . c = 6.10^{-2};$$

$$c = {}^1/_{10};$$

$$\alpha = \frac{6.10^{-2}}{{}^1/_{10}} = 6.10^{-1}.$$

Setzen wir diesen Wert für $\alpha$ in die Ostwaldsche Verdünnungsformel:

$$K = \frac{\alpha^2 . c}{1 - \alpha}$$

ein, so ergibt sich:

$$K = \frac{0{\cdot}36 . 0{\cdot}1}{0{\cdot}4} = 0{\cdot}09 .$$

Ostwald[3]) hat die Dissociationskonstante der Oxalsäure zu rund 0·1 bestimmt. Die Übereinstimmung ist also eine recht gute.

In analoger Weise sind bisher noch einige andere mehrbasische Säuren gemessen worden[4]). Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle angeführt. Durchweg stimmen die gefundenen Werte mit den Ostwaldschen Zahlen gut überein.

Es bedeutet: $C$ die Konzentration der Säure in Mol pro Liter, $C_{H^{\cdot}}$ die gefundene Wasserstoffionenkonzentration, $\alpha$ den Dissociationsgrad, $K$ die Dissociationskonstante der Säure. Zum Vergleich ist in

---

[1]) Ebenso wie für „normal" die Abkürzung $n$ gebräuchlich ist, könnte für „molar" das Zeichen $m$ eingeführt werden, also $\frac{m}{10} = {}^1/_{10}$-molar usw.

[2]) Die Herstellung dieser Vergleichslösungen kann bei den stark dissociierten Elektrolyten durch einfaches Verdünnen erfolgen und geschieht zweckmässig direkt in den beschriebenen zylindrischen Gläschen von 10 ccm Inhalt und 10 cm Höhe, welche zu diesem Zweck graduiert sind.

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 281 (1889).

[4]) In einer demnächst zu veröffentlichenden Abhandlung sollen die Ergebnisse der kolorimetrischen Affinitätsmessung an einer Reihe organischer Säuren mitgeteilt werden.

der letzten Kolumne die von Ostwald gefundene Konstante ($K_0$) angegeben.

| | $C$ | $C_{H^\cdot}$ | $\alpha$ | $K$ | $K_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxalsäure | $^1/_{10}$ | $6.10^{-2}$ | $6.10^{-1}$ | 0·09 | 0·1 |
| Weinsäure | $^1/_{10}$ | $1.10^{-2}$ | $1.10^{-1}$ | 0·0011 | 0·00097 |
| Fumarsäure | $^1/_{20}$ | $7.10^{-3}$ | $1{\cdot}4.10^{-1}$ | 0·0011 | 0·00093 |
| Kampfersäure | $^1/_{80}$ | $5{\cdot}5.10^{-4}$ | $4{\cdot}4.10^{-2}$ | 0·000025 | 0·0000225 |
| Kampforonsäure | $^1/_{40}$ | $2.10^{-3}$ | $8.10^{-2}$ | 0·000174 | 0·000175 |

Eine Nachprüfung dieser Werte kann ebenfalls auf kolorimetrischem Wege vorgenommen werden durch Messung des Hydrolysengrades von Salzen dieser Säuren.

Eine grosse Annehmlichkeit des kolorimetrischen Verfahrens liegt in dem Umstande, dass zur Ermittlung des Dissociationsgrades die Bestimmung des $H^\cdot$-Ionengehalts auch in den höchsten Konzentrationen erfolgen kann. Bekanntlich werden bei zwei- und mehrbasischen Säuren die Messungen nach der Leitfähigkeitsmethode dadurch erschwert, dass in stärkern Verdünnungen, welche zur experimentellen Auswertung von $\Lambda_\infty$ angewendet werden, die Säure ternär dissociiert und dann nicht mehr dem nur für binäre Elektrolyte gültigen Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht.

---

## II. Teil.

## Die Verwendung der Indikatoren in der Massanalyse.

Im Laufe der Zeit ist eine ausserordentlich grosse Zahl von Farbstoffen angegeben worden[1]), welche sich als Indikatoren in der Acidimetrie und Alkalimetrie eignen sollen, und unaufhörlich begegnet man in der Fachliteratur neuen Vorschlägen. Wenn auch ein einziger Indikator für alle titrimetrischen Operationen sich niemals eignen kann, so birgt doch anderseits diese fast verwirrende Mannigfaltigkeit von Indikatoren eine grosse Gefahr für wissenschaftliche und besonders auch für technische Arbeiten. Denn die richtige Wahl des jeweilig zu benutzenden Indikators ist in der Massanalyse ein Faktor von nicht zu unterschätzender Bedeutung; Nichtberücksichtigung der speziellen Eigenschaften eines Indikators, seiner Vorzüge im einen Falle, seiner Nachteile im andern,

[1]) Vergl. u. a. die Zusammenstellung in Glaser, Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie.

kann zu erheblichen Fehlern Anlass geben. In neuerer Zeit ist diesen Verhältnissen eine grössere Aufmerksamkeit gewidmet worden, und von dem vierten internationalen Kongress für angewandte Chemie wurde sogar eine besondere Indikatorenkommission eingesetzt, mit der Aufgabe, den Chemikern die bei den verschiedenen Operationen der volumetrischen Analyse, in erster Linie der Acidimetrie und Alkalimetrie, zu verwendenden Indikatoren zu bezeichnen[1]).

Die Ursache, dass die Anwendung verschiedener Indikatoren im allgemeinen nicht zu gleichförmigen Resultaten führt, liegt in der durchaus verschiedenen Empfindlichkeit der als Indikatoren gebrauchten Stoffe. In seiner bekannten Theorie der Indikatoren[2]) hat Ostwald diejenigen Gesichtspunkte entwickelt, welche für die Benutzung eines Indikators bei Titrationen massgebend sind. Wenn auch seine Deutung des Farbenumschlags der Indikatoren in manchen Fällen sicherlich nicht zutrifft, so sind doch die Folgerungen, zu welchen die Ostwaldsche Betrachtungsweise hinsichtlich der Empfindlichkeit der Indikatoren führt, durchaus richtig und mit den Erfahrungstatsachen völlig im Einklang. Ob man sich der Ostwaldschen Indikatorentheorie anschliesst oder der Chromophortheorie von Bernthsen den Vorzug gibt, ist für das Problem der Empfindlichkeit der Indikatoren ohne Belang; beide Theorien führen, wie Julius Stieglitz in einer trefflichen Studie: „The theories of indicators“[3]), eingehend entwickelt hat, zu demselben mathematischen Ausdruck für den „Empfindlichkeitsfaktor“ des Indikators.

Wir wollen daher der Anschaulichkeit und Einfachheit halber den folgenden Ausführungen die Ostwaldsche Theorie der Indikatoren zugrunde legen.

Ostwald nimmt bekanntlich an, dass die Ionen und die undissociierten Molekeln des Indikators verschiedene Färbung besitzen, bzw. dass nur das Ion oder nur die Molekel gefärbt ist, und erblickt den Grund der Farbenwandlung in dem Übergang aus dem undissociierten in den Ionenzustand, bzw. in dem umgekehrten Prozess. Massgebend für die Farbenänderungen sind also Dissociationsverhältnisse. Ist der Indikator eine sehr schwache Säure, so ist er gegen Säuren sehr empfindlich; schon geringe $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationen genügen, um die Dissociation des Indikators vollständig zurückzudrängen, also den Farben-

[1]) Vergl. den Bericht der Indikatorenkommission: Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 145 (1903).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 799 (1891) und Wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie (3. Aufl.), S. 117. 1901.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1117 (1903).

umschlag hervorzurufen. Schwachen Basen gegenüber kann jedoch ein solcher Indikator nicht empfindlich sein, weil die Hydrolyse die Salzbildung und damit das Auftreten der Färbung verzögert. Stärkere Indikatorsäuren eignen sich wiederum zur Titration schwacher Basen, während sie zur Bestimmung schwacher Säuren unbrauchbar sind.

Ähnliche Betrachtungen gelten für basische Indikatoren.

Man sieht, dass die Empfindlichkeit eines Indikators in jedem einzelnen Falle abhängt von seiner Stärke als Säure, bzw. als Base. Da das quantitative Mass der Affinität die elektrolytische Dissociationskonstante darstellt, so ist die Kenntnis dieser Grösse für die wichtigsten Indikatoren von grosser Bedeutung. Mit Recht bezeichnet daher Stieglitz die quantitative Messung der Dissociationskonstanten der Indikatoren als „extremely desirable"[1]).

Die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Indikatoren sind wesentlich qualitativer Natur[2]). Mit wenigen Ausnahmen sind die Dissociationskonstanten der Indikatoren noch nicht bekannt. Die gewöhnlich angewendeten Methoden zur Bestimmung der Dissociationskonstanten, zumal die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, versagen bei den extrem schwachen Elektrolyten, wie sie die Mehrzahl der in der Massanalyse gebräuchlichen Indikatoren darstellt.

## Frühere Untersuchungen.

Die einzigen Indikatoren, deren Konstante bisher bestimmt worden ist, sind *p*-Nitrophenol und Phenolphtaleïn. *p*-Nitrophenol ist immerhin ein so starker Elektrolyt, dass seine Konstante aus Leitfähigkeitsmessungen erschlossen werden konnte. Auf diese Weise erhielt Bader[3]) den Wert $1{\cdot}2 . 10^{-7}$. Später fand Hantzsch[4]) nach der gleichen Methode angenähert dieselbe Zahl, nämlich $0{\cdot}96 . 10^{-7}$ [5]).

Die Dissociationsverhältnisse des Phenolphtaleïns sind erst in allerjüngster Zeit Gegenstand einer Untersuchung geworden. McCoy[6]) bestimmte auf kolorimetrischem Wege die Hydrolysenkonstante des Phenolphtaleïns, welche sich im Mittel zu $1{\cdot}53 . 10^{-4}$ ergab. Die Genauigkeit der Messungen ist nicht sehr gross; die Werte für die Konstante schwanken in einer Versuchsreihe zwischen $0{\cdot}66 . 10^{-4}$ und

[1]) Loc. cit. **25**, 1121 (1903).
[2]) Siehe besonders Glaser, loc. cit. S. 10—16.
[3]) Diese Zeitschr. **6**, 297 (1890).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3070 (1899).
[5]) Beide Zahlen beziehen sich auf 25°.
[6]) Amer. Chem. Journ. **31**, 503 (1904).

$2 \cdot 9 . 10^{-4}$, differieren also im Maximum um rund 400%. Aus dem angenommenen Mittelwert der Hydrolysenkonstante und der bekannten Dissociationskonstante des Wassers wurde die Dissociationskonstante des Phenolphtaleïns zu $7 \cdot 5 . 10^{-11}$ abgeleitet.

Endlich sind noch Versuche von Winkelblech[1]) über die Dissociationskonstante des Methylorange zu erwähnen. Der gefundene Wert, ca. $3 . 10^{-5}$, kann aber, wie Winkelblech selbst betont, nur als ein Annäherungswert angesehen werden.

Da die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von Dissociationskonstanten bei den Indikatoren wenig Aussicht auf Erfolg versprachen, versuchte ich auf kolorimetrischem Wege zum Ziele zu gelangen. Das Prinzip des kolorimetrischen Verfahrens, das ich Herrn Dr. Friedenthal verdanke, sei im folgenden kurz skizziert.

### Prinzip der Methode.

Für das Dissociationsgleichgewicht in der wässerigen Lösung einer Indikatorsäure $HX$ ergibt das Massenwirkungsgesetz die Beziehung:

$$[H^{\cdot}] . [X'] = K . [HX].$$

$[H^{\cdot}]$ bedeutet die Konzentration des Wasserstoffions, $[X']$ die Konzentration des Anions, $[HX]$ die Konzentration des undissociierten Restes.

Ist $\alpha$ der Dissociationsgrad des Indikators bei der molekularen Konzentration $c$, so folgt:

$$[H^{\cdot}] . \alpha . c = K . (1 - \alpha) c$$

oder:

$$K = \frac{\alpha . [H^{\cdot}]}{1 - \alpha}.$$

Diese Formel — wie wir sehen, nur eine andere Schreibweise des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes — vereinfacht sich bedeutend für den Fall, dass $\alpha = 0 \cdot 5$ wird, d. h. der Indikator zu 50% dissociiert ist. Wir erhalten dann nämlich die einfache Beziehung:

$$K = \frac{0 \cdot 5 . [H^{\cdot}]}{1 - 0 \cdot 5}$$

oder:

$$\underline{K = [H^{\cdot}]}.$$

Für Indikatorbasen folgt in analoger Weise:

$$\underline{K = [OH']}.$$

Die Dissociationskonstante eines Indikators ist also gleich der Wasserstoff-, bzw. Hydroxylionenkonzentration der Lösung, in welcher 50% des Indikators dissociiert sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 572 (1901).

Gelingt es nun, derartige Lösungen herzustellen, so besteht die Bestimmung der Dissociationskonstanten der Indikatoren lediglich in der Aufgabe, den Gehalt dieser Lösungen an Wasserstoffionen zu ermitteln.

## Herstellung der Lösungen.

Auf kolorimetrischem Wege sind die genannten Lösungen unschwer zu erhalten. Sie zeigen nämlich bei zweifarbigen Indikatoren genau die Übergangsfarbe, bei einfarbigen genau die Hälfte der Intensität der völlig dissociierten Lösung.

Die Übergangsfarbe zweifarbiger Indikatoren, wie Lackmus, findet man durch Übereinanderlagern von Schichten von ganz roter und ganz blauer Lackmuslösung von gleicher Länge. Die maximale Blaufärbung entspricht dem Zustande der vollständigen Dissociation, die maximale Rotfärbung zeigt an, dass die Dissociation des Indikators vollständig zurückgedrängt ist. Man sieht alsdann im Kolorimeter die violette Übergangsfarbe, welche der 50%igen Dissociation entspricht. Wenn man jetzt eine blaue Lackmuslösung von gleicher Indikatorkonzentration so lange mit Säure versetzt, bis die Farbe im Kolorimeter bei gleicher Länge der Schicht genau gleich der Übergangsfarbe ist, so muss in dieser Lösung der Dissociationsgrad gleich 0·5 sein.

Bei einfarbigen Indikatoren, z. B. Phenolphtaleïn, müssen wir die völlig dissociierte Lösung (maximale Rotfärbung) so lange mit Säure versetzen, bis die Intensität der Färbung auf die Hälfte gesunken ist.

Diesen Punkt erkennt man daran, dass die Schicht genau die gleiche Färbung zeigt wie eine stark alkalische Lösung von halber Schichtenlänge.

Bestimmen wir nun in der zu 50% dissociierten Lösung die Konzentration an Wasserstoffion durch Gaskettenmessungen, so haben wir damit die Dissociationskonstante des Indikators gefunden.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde in folgender Weise verfahren.

Etwa 300 bis 400 ccm $^1/_{10}$-norm. Kochsalzlösung werden mit einigen Tropfen einer $^1/_{100}$-mol. Lösung des betreffenden Indikators, etwa Methylorange, versetzt.

Mit dieser Lösung werden zwei Nesslersche Zylinder bis zur gleichen Höhe angefüllt. Der einen Lösung erteilt man durch Zusatz einiger Tropfen Alkali die maximale Gelbfärbung, der andern durch Säurezusatz die maximale Rotfärbung. Durch Übereinanderhängen der beiden Zylinder erhält man die der 50%igen Dissociation entsprechende Übergangsfarbe. In einen dritten Zylinder gibt man nun so viel der ur-

sprünglichen Methylorangelösung, bis die Höhe der Flüssigkeitssäule gleich ist der Summe der Höhen der beiden andern Schichten. Diese Lösung wird so lange mit Säure bzw. Alkali versetzt, bis die kolorimetrische Prüfung in beiden Zylindern Farbengleichheit ergibt.

Handelt es sich um einfarbige Indikatoren, z. B. *p*-Nitrophenol, so wird die durch Alkalizusatz intensiv gelb gefärbte Lösung in einen Zylinder bis zu einer bestimmten Höhe eingefüllt, in einen zweiten Zylinder bis zur doppelten Höhe. Letztere Lösung wird dann so lange mit Säure versetzt, bis die doppelte Intensität dieser doppelt so hohen Schicht auf die Hälfte zurückgegangen ist. Alsdann wird diese Lösung gegen $^1/_{100}$-norm. $HCl$ geschaltet und die elektromotorische Kraft der Kette:

$$H_2 \mid {}^1/_{100}\text{-norm. } HCl \mid \begin{matrix}\text{Indikatorlösung}\\ \alpha = 0{\cdot}5\end{matrix} \mid H_2$$

gemessen.

## Das Kolorimeter.

Die Konstruktion des benutzten Kolorimeters geht aus folgender Skizze hervor (Fig. 3).

Über den beiden Zylindern $A$ und $B$ befinden sich zwei, unter einem Winkel von 45° geneigte Spiegel $s_1$ und $s_2$, sowie ein rechtwinkliges Metallprisma $P$.

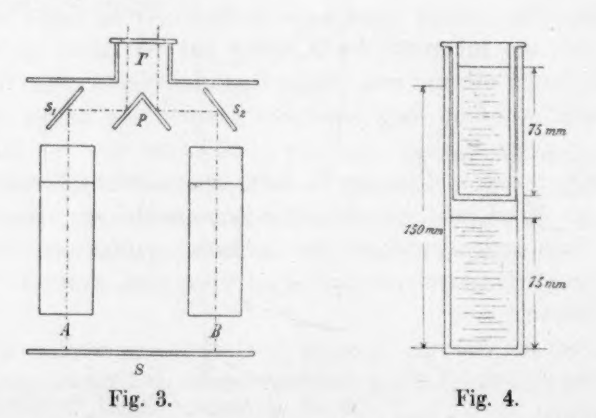



Fig. 3. Fig. 4.

Von dem drehbaren Beleuchtungsspiegel $S$ wird das Licht durch die Flüssigkeitssäulen in $A$ und $B$ geworfen, von den Spiegeln $s_1$ und $s_2$ auf das Prisma und von da in das zylindrische Beobachtungsrohr $r$ reflektiert. Der Gang der Lichtstrahlen ist durch die punktierten Linien angedeutet. Die Zylinder stehen in einem auf der Innenseite schwarz gestrichenen Schutzkasten.

Beim Kolorimetrieren der Lösungen wurde der Apparat in einen Dunkelkasten gestellt, um alles nicht durchfallende Licht auszuschliessen. Die Schärfe des Vergleichs wird im Dunkeln bedeutend erhöht.

Die Lichtquelle muss bei künstlicher Beleuchtung ganz weiss sein; am besten lassen sich die Versuche bei Tageslicht anstellen. Der Kolorimeterspiegel wird zweckmässig mit einer Mattscheibe bedeckt, damit sich kein Bild des Fensters auf dem Metallprisma abbildet. Statt Spiegel mit Mattscheibe wurde auch häufig eine Milchglasplatte benutzt.

Die für die Aufnahme der zu vergleichenden Flüssigkeiten dienenden Standgefässe sind starkwandige Glaszylinder, mittels Schraubenfassung mit planparallelen, gut geschliffenen Glasplatten verschlossen. Die grössern Zylinder sind etwa 180 mm hoch, bei 75 und 150 mm mit eingeätzten kreisförmigen Marken versehen, die kleinern nur 100 mm hoch, ebenfalls bei 75 mm durch Marke bezeichnet. Die kleinen engern Gefässe besitzen einen umgebogenen Rand, so dass man sie bequem in die grössern einsetzen kann (Fig. 4). Im Kolorimeter werden die Zylinder mit durchlochten Metallhülsen bedeckt, damit die Ränder der Glasgefässe verdeckt werden, welche unregelmässig reflektieren würden.

Die Glasscheiben am Boden der Standgefässe müssen mit einem sehr zähen Fett, am besten einem sogenannten Hahnfett, eingefettet werden, damit der Verschluss wasserdicht wird.

Die kolorimetrisch eingestellten Indikatorlösungen wurden in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass alle Gefässe vor der Benutzung aufs sorgfältigste gereinigt wurden; hierbei leistete die Abeggsche Dämpfvorrichtung gute Dienste. Die Elektrodengefässe wurden vor der Füllung stets mehrmals mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgespült.

Die Versuchsanordnung und die Apparatur bei den Gaskettenmessungen waren die gleichen wie im ersten Teil der Arbeit. Das Diffusionspotential wurde wieder durch Verwendung von $^1/_{10}$-norm. Kochsalzlösung als Verdünnungsflüssigkeit auf einen zu vernachlässigenden Wert herabgedrückt.

Die Messungen erstreckten sich auf sieben der wichtigsten Indikatoren: Phenolphtaleïn, Methylorange, Dimethylamidoazobenzol, Cyanin, *p*-Nitrophenol, Rosolsäure und Alizarin. Lackmus zu untersuchen, hielt ich für zwecklos. Denn da dieser Indikator keinen chemisch einheitlichen Körper darstellt, zudem die verschiedenen Handelspräparate sehr verschiedene Zusammensetzung zeigen, so würde die eventuelle „Bruttokonstante" nur für das spezielle Präparat Gültigkeit haben und keine allgemeine Bedeutung besitzen.

Ausserdem steht Lackmus in bezug auf Empfindlichkeit und Deutlichkeit der Farbenumschläge sehr vielen andern Indikatoren nach, so dass man jetzt wohl immer mehr von der Verwendung der „durch die Zeit anscheinend geheiligten“[1]) Lackmustinktur abkommen wird.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

*c* bedeutet die Konzentration des Indikators. Da die Wasserstoffionenkonzentration der zu 50 % dissociierten Lösung von der angewandten Indikatormenge unabhängig sein muss, eine Forderung, der die Ergebnisse der Messungen in befriedigender Weise entsprechen, so verzichte ich auf eine genaue Berechnung der jeweiligen Indikatorkonzentration.

Die einzelnen Lösungen wurden durch Zugabe einer bestimmten Anzahl Tropfen der $^1/_{100}$-mol. Indikatorlösungen zu stets der gleichen Menge $^1/_{10}$-norm. Kochsalzlösung (350 ccm) bereitet. Unter *c* ist i. a. die Tropfenzahl angegeben.

*E* bedeutet die gemessene elektromotorische Kraft der Konzentrationskette, in Volt ausgedrückt; $C_{H^\cdot}$ die berechnete Wasserstoffionenkonzentration, welche in der zu 50 % dissociierten Lösung gleich der Dissociationskonstante der Indikatorsäure ist.

Die Messungen wurden alle bei Zimmertemperatur, etwa 19°, ausgeführt.

**Messungsergebnisse.**

I. Phenolphtaleïn, $C_6H_4\begin{cases} C<\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix} \\ \quad | \\ \quad O \\ \quad | \\ CO \end{cases}$.

Tabelle 1.

| Nr. | *c* | *E* | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 0·410 | 8·1 . 10−10 |
| 2 | 5 | 0·412 | 7·5 „ |
| 3 | 5 | 0·409 | 8·4 „ |
| 4 | 5 | 0·412 | 7·5 „ |
| 5 | 6 | 0·409 | 8·4 „ |
| 6 | 7 | 0·412 | 7·5 „ |
| 7 | 7 | 0·410 | 8·1 „ |
| 8 | 7 | 0·411 | 7·8 „ |
| 9 | 7 | 0·409 | 8·4 „ |

Jeder einzelne Wert der Tabelle 1 für die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette ist das Ergebnis einer ganzen Beobachtungs-

[1]) Lunge, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3290 (1885).

reihe. Es wurde in regelmässigen Zeitintervallen die elektromotorische Kraft des Gaselementes bestimmt, und die Messungen wurden so lange fortgesetzt, bis die Werte konstant geworden waren, was in der Regel mehrere Stunden dauerte. Nur wenn die Kette ins Gleichgewicht gelangt war, wurde ein Versuch als beendigt angesehen. Folgende Tabelle 2 gibt eine solche Beobachtungsreihe wieder (Versuch Nr. 7).

Unter $t$ ist die nach der Zusammenstellung der Kette verflossene Zeit (in Minuten) angegeben.

Tabelle 2.

| $t$ | $E$ |
|---|---|
| 30 Min. | 0·390 Volt |
| 45 | 0·404 |
| 60 | 0·4055 |
| 75 | 0·4075 |
| 120 | 0·4105 |
| 135 | 0·410 |
| 150 | 0.410 |

Beim Aufbewahren der kolorimetrisch eingestellten Phenolphtaleïnlösungen zeigte sich, dass die rote Farbe allmählich verblasste, trotzdem die Lösungen vor Licht und Luft vollkommen geschützt waren.

Nach einigen Tagen war die Lösung ganz farblos geworden. Schmatolla[1]) erklärt die Entfärbung der Lösung durch Hydratbildung des Alkalis. — Je stärker die Lauge ist, umso schneller geht die Entfärbung vor sich; die stärksten Stufen werden durch Phenolphtaleïnzusatz überhaupt nicht gefärbt (siehe Tabelle). Es wurden daher nur ganz frische Lösungen zu den Messungen benutzt.

Die Werte für die elektromotorische Kraft der Salzsäure-Indikatorketten weisen, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, eine sehr gute Übereinstimmung auf. Die Maximaldifferenz bei den verschiedenen Lösungen beträgt nur 3 Millivolt, ein Beweis, welch grosse Genauigkeit die kolorimetrischen Verfahren besitzen können.

Für die Dissociationskonstante des Phenolphtaleïns ergibt sich der Mittelwert:

$$\underline{K = 8{\cdot}0\,.\,10^{-10}}.$$

Eine Zahl von dieser Grössenordnung war nach der Farbentabelle zu erwarten; denn Stufe 10 zeigt schon maximale Rotfärbung, während Stufe 8 noch farblos ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3905 (1902). — Vergl. ferner: Green und Perkin, Journ. Chem. Soc. **85**, 398 (1904). — McCoy, loc. cit.; Salessky, Dissert. Göttingen 1903, S. 24.

II. Methylorange, $(CH_3)_2.N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3Na$.

Tabelle 3.

| Nr. | $c$ | $E$ | $C_{H^{\cdot}}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 0·080 | 4·1 . $10^{-4}$ |
| 2 | 6 | 0·077 | 4·65 „ |
| 3 | 7 | 0·080 | 4·1 „ |
| 4 | 8 | 0·080 | 4·1 „ |
| 5 | 8 | 0·077 | 4·65 „ |
| 6 | 10 | 0·075 | 5·0 „ |
| 7 | 10 | 0·073 | 5·5 „ |
| 8 | 10 | 0·076 | 4·8 „ |
| 9 | 12 | 0·081 | 4·0 „ |
| 10 | 14 | 0·077 | 4·65 „ |

Mittelwert: $K = \underline{4·6 . 10^{-4}}$

III. Dimethylamidoazobenzol, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_5$

Tabelle 4.

| Nr. | $c$ | $E$ | $C_{H^{\cdot}}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 0·0695 | 6·3 . $10^{-4}$ |
| 2 | 3 | 0·068 | 6·7 „ |
| 3 | 3 | 0·064 | 7·8 „ |
| 4 | 3 | 0·066 | 7·2 „ |

Mittelwert: $C_{H^{\cdot}} = 7·0 . 10^{-4}$

Da bei Zimmertemperatur: $C_{H^{\cdot}} . C_{OH'} = 1 . 10^{-14}$,

so folgt: $C_{OH'} = K = \frac{1 . 10^{-14}}{7 . 10^{-4}} = \underline{1·4 . 10^{-11}}$.

IV. Cyanin.

Tabelle 5.

| Nr. | $c$ | $E$ | $C_{H^{\cdot}}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 0·385 | 2·2 . $10^{-9}$ |
| 2 | 10 | 0·383 | 2·4 „ |
| 3 | 10 | 0·387 | 2·0 „ |
| 4 | 12 | 0·379 | 2·8 „ |
| 5 | 12 | 0·383 | 2·4 „ |
| 6 | 16 | 0·383 | 2·4 „ |

Mittelwert: $C_{H^{\cdot}} = 2·4 . 10^{-9}$

Also: $C_{OH'} = K = \frac{1 \quad . 10^{-14}}{2·4 . 10^{-9}} = \underline{4·2 . 10^{-6}}$.

V. Paranitrophenol, $C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{OH\ (4)}$.

Tabelle 6.

| Nr. | $c$ | $E$ | $C_{H^{\cdot}}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 8 | 0·374 | 3·4 . $10^{-9}$ |
| 2 | 8 | 0·372 | 3·7 „ |
| 3 | 8 | 0·373 | 3·5 „ |
| 4 | 10 | 0·375 | 3·3 „ |
| 5 | 12 | 0·376 | 3·1 „ |

Mittelwert: $C_{H^{\cdot}} = 3{\cdot}4 . 10^{-9}$

Dieser Wert weicht bedeutend ab von der Baderschen Konstante $1{\cdot}2 . 10^{-7}$. Zwischen den beiden Zahlen lässt sich nun leicht eine Entscheidung treffen, und zwar mit Hilfe unserer Normalstufen. Ist $3 . 10^{-9}$ richtig, so muss die Stufe 8 eine schwächere Gelbfärbung mit $p$-Nitrophenol ergeben als Stufe 9. Es zeigte sich jedoch, dass die Färbung bei Stufe 8 schon ebenso intensiv war als bei 9, so dass die Gaskettenmessung sicherlich falsch ist. Die Ursache dieses Fehlers liegt in einer Reduktion des $p$-Nitrophenols durch den eingeleiteten Wasserstoff. Auch Salessky[1]) gibt an, dass er die Genauigkeit des Indikators nicht habe bestimmen können, weil das Paranitrophenol bei seinen Versuchen reduziert worden sei. Jedenfalls ist das Einleiten von Wasserstoff bei Nitrokörpern sehr bedenklich.

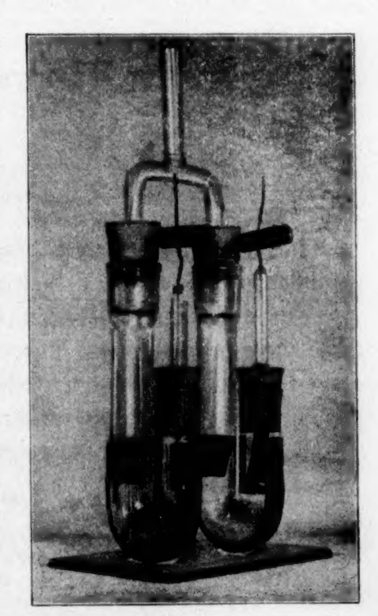


Fig. 5.

Um diese Fehlerquelle zu umgehen, verfuhr ich bei den weitern Messungen nach der von Hamburger[2]) angegebenen Methode.

Die U-Rohre des Elektrodengefässes werden mit den betreffenden Elektrolyten, der Salzsäure bzw. der Indikatorlösung, gefüllt, bis die kurzen Schenkel nahezu voll sind. Alsdann senkt man den Gummistopfen mit Elektrode in die Flüssigkeit des kurzen

[1]) Dissert. S. 23.

[2]) Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften, Band II, S. 346. Wiesbaden, Bergmann 1904.

Schenkels und bringt in den langen ein Glasröhrchen, das unten eine kleine Krümmung hat. Durch dieses Rohr leitet man Wasserstoff ein, wodurch die Flüssigkeit aus dem kurzen Schenkel verdrängt wird. Es wird mit der Gaszufuhr fortgefahren, bis die Unterseite der Elektrode die Flüssigkeit nicht mehr berührt. Infolge der Absorption des Wasserstoffs durch das Platinschwarz der Elektrode steigt die Flüssigkeit in dem kurzen Schenkel allmählich wieder, so dass meist ein nochmaliges Einleiten von Wasserstoff erforderlich wird.

Die Form des Elektrodengefässes zeigt vorstehende Abbildung (Fig. 5, Seite 495).

Auf diese Weise wird nur eine kurze Berührung des Wasserstoffs mit der Flüssigkeit herbeigeführt und eine Reduktion der letztern, wenn auch nicht vollkommen ausgeschlossen, so doch bedeutend erschwert.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7.

| Nr. | $c$ | $E$ | $C_{H^{\cdot}}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 8 | 0·267 | $2{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ |
| 2 | 8 | 0·271 | 2·0 „ |
| 2 | 10 | 0·265 | 2·6 „ |
| 4 | 12 | 0·269 | 2·2 „ |

Mittelwert: $C_{H^{\cdot}} = K = 2{\cdot}3 \,.\, 10^{-7}$

Der Wert $2{\cdot}3 \,.\, 10^{-7}$ schliesst sich den von Bader und Hantzsch gefundenen Konstanten in befriedigender Weise an.

Die oben geschilderten Schwierigkeiten bei *p*-Nitrophenol könnte man auch in der Weise überwinden, dass man sich eine Lösung — ohne Indikatorzusatz — herstellt, von der Proben die Übergangsfarbe mit dem Indikator zeigen. Störungen durch Einwirkung des Wasserstoffs wären dann vollständig ausgeschlossen.

VI. Rosolsäure, $\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C_6H_3 - C \!\!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4 - OH \\ C_6H_4 = O \end{matrix}$.

Tabelle 8.

| Nr. | c | $E$ | $C_{H^{\cdot}}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 0·20 | 0·345 | $1{\cdot}1 \,.\, 10^{-8}$ |
| 2 | 0·24 | 0·345 | 1·1 „ |
| 3 | 0·32 | 0·344 | 1·1 „ |

$C_{H^{\cdot}} = K = 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-8}$

$c$: Anzahl ccm $^1/_{100}$-norm. Indikatorlösung in 100 ccm $^1/_{10}$-Kochsalzlösung.

VII. Alizarin, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle{}^{OH\ (1)}_{OH\ (2)}$.

Tabelle 9.

| Nr. | $c$ | $E$ | $C_{H^{\cdot}}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 0·24 | 0·350 | $8{\cdot}8\,.\,10^{-9}$ |
| 2 | 0·28 | 0·351 | $8{\cdot}5$ „ |
| 3 | 0·40 | 0·349 | $9{\cdot}2$ „ |

Mittelwert: $C_{H^{\cdot}} = K = \underline{8{\cdot}8\,.\,10^{-9}}$

$c$: wie in Tabelle 8.

Aus den beiden letzten Tabellen ersieht man, dass Alizarin und Rosolsäure zu den empfindlichsten Indikatoren gegenüber Säuren gehören. Alizarin ist der empfindlichere, wenn auch der Unterschied zwischen beiden Indikatoren nur sehr gering ist. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den Messungen Salesskys.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Indikatoren nach der Grösse ihrer Dissociationskonstante zusammengestellt.

a. Indikatorsäuren.

| | $K$ |
|---|---|
| Methylorange | $4{\cdot}6\,.\,10^{-4}$ |
| Paranitrophenol | $2{\cdot}3\,.\,10^{-7}$ |
| Rosolsäure | $1{\cdot}1\,.\,10^{-8}$ |
| Alizarin | $8{\cdot}8\,.\,10^{-9}$ |
| Phenolphtaleïn | $8{\cdot}0\,.\,10^{-10}$ |

b. Indikatorbasen.

| | $K$ |
|---|---|
| Cyanin | $4{\cdot}2\,.\,10^{-6}$ |
| Dimethylamidoazobenzol | $1{\cdot}4\,.\,10^{-11}$ |

Die Messung des Hydrolysengrades der Indikatorsalze mit Gasketten kann eine Kontrolle abgeben für die Richtigkeit der kolorimetrisch bestimmten $K$-Werte.

## Theoretische Ergebnisse.

Die Kenntnis der Dissociationskonstanten der Indikatoren gestattet uns, nicht nur den für die jeweilige Titration brauchbarsten Indikator anzugeben, sondern auch den Fehler, den die Wahl eines weniger geeigneten Indikators verursacht hatte, quantitativ zu ermitteln.

Dazu ist erforderlich, bei volumetrischen Operationen stets bis zu einer Farbe zu titrieren, welche einer bekannten Wasserstoffionenkonzentration entspricht. Kennen wir den $H^{\cdot}$-Gehalt der titrierten Lösung,

so kennen wir auch den Überschuss über den $H^{\cdot}$-Gehalt einer Mischung äquivalenter Mengen der Säure und der Base, vorausgesetzt, dass die Dissociationskonstanten dieser Stoffe gegeben sind. Die zur Erreichung dieses $H^{\cdot}$-Gehalts erforderliche Menge der Titrierflüssigkeit ist bei der Fehlerberechnung in Abzug zu bringen, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass die Rückdrängung der Dissociation bei schwachen Elektrolyten durch die Anwesenheit eines gleichionigen Salzes eine weitere Korrektur erfordert.

Doch alle diese Berechnungen und Korrekturen lassen sich umgehen; es ist möglich, von vornherein Fehler bei Titrationen auszuschliessen und jede Säure oder Base, wie schwach sie auch immer sein mögen, vollständig korrekt titrimetrisch zu bestimmen.

Die Massanalyse — soweit sie die Acidimetrie und Alkalimetrie betrifft — bezweckt die volumetrische Bestimmung von Säuren und Basen. Die Beendigung der Titration erkennt man an der Färbung von Indikatoren, und diese ist, wie aus der Tabelle mit aller Deutlichkeit hervorgeht, eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

Titriert man starke Säuren mit starken Basen, so wird beim Vorhandensein äquivalenter Mengen von Säure und Base die Lösung neutral reagieren. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn eine der Komponenten des entstehenden „Neutral"-Salzes schwach ist. Setzen wir etwa zu einer Ammoniaklösung die äquivalente Menge Salzsäure hinzu, so reagiert die Lösung sauer, fügen wir zu Borsäure die äquivalente Menge Natronlauge, so reagiert die Lösung stark alkalisch. Der Indikator soll uns angeben, wann wir zu der zu titrierenden Säure gerade die äquivalente Menge der Base oder zu der zu bestimmenden Base die äquivalente Menge der Säure hinzugefügt haben, und dieser Punkt — wir wollen ihn den „Äquivalenzpunkt" nennen — ist, wie erwähnt, nur bei starken Elektrolyten identisch mit dem Punkt, bei dem die Lösung neutral reagiert, dem „Neutralitätspunkt".

Wenn wir somit zur Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base Indikatoren wählen, die beim Neutralitätspunkt einen Farbenumschlag aufweisen (etwa Lackmus oder Alizarin oder Rosolsäure usw.), so werden die Resultate zu niedrig ausfallen, während sie bei der Titration starker Säuren mit schwachen Basen zu hoch sein werden. Die Titration schwacher Elektrolyte lässt sich daher nur ausführen unter Berücksichtigung des Hydrolysengrades der betreffenden „Neutral"-Salzlösung.

Der Hydrolysengrad der Salzlösung kann aus der bekannten Dis-

sociationskonstante der schwachen Säure oder Base berechnet werden; ist die Dissociationskonstante der Säure oder Base nicht bekannt, so können wir sie oder auch direkt die $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung nach dem im I. Teil der Abhandlung beschriebenen kolorimetrischen Verfahren mit Leichtigkeit ermitteln.

Die verschiedenen Indikatoren zeigen nun, wie die systematische Untersuchung gelehrt hat, Umschläge in den allerverschiedensten Gegenden des in wässeriger Lösung möglichen Reaktionsgebietes; deutliche Umschlagspunkte sind vorhanden nicht nur in der Neutralgegend, sondern auch in allerstärksten Säuren und in allerstärksten Alkalien; ja, wie eine Betrachtung der Farbentabellen zeigt, war es möglich, sämtliche Zehnerpotenzen der $H^{\cdot}$-Konzentration durch die Farbenumschläge von Indikatoren scharf zu charakterisieren.

Wollen wir z. B. eine Anilinlösung mit Salzsäure titrieren, und sei die Konzentration der Lösung etwa $^1/_{10}$-norm., so müssen wir einen Indikator wählen, der gerade bei der $H^{\cdot}$-Konzentration einer Zehntelnormallösung von Anilinchlorhydrat einen deutlichen Farbenumschlag aufweist.

Der Hydrolysengrad dieser Lösung ergibt sich aus der Formel[1]):

$$x = \sqrt{\frac{1}{c}\,\frac{K_w}{K_b}}.$$

$K_b$, die Dissociationskonstante des Anilins, ist gleich $4{\cdot}9.10^{-10}$.

$$c = {}^1/_{10}.$$

$$K_w = 1.10^{-14}.$$

$$x = \sqrt{10.\frac{1.10^{-14}}{4{\cdot}9.10^{-10}}} = \sqrt{2.10^{-4}} = 1{\cdot}4.10^{-2}.$$

$$C_{H^{\cdot}} = x.c = 1{\cdot}4.10^{-3}\ ^{2)}.$$

Bei der $H^{\cdot}$-Konzentrationen von $1.10^{-3}$-norm. zeigen, wie aus den Tabellen ersichtlich, einen Farbenumschlag: Methylviolett, Tropäolin 000, Dimethylamidoazobenzol u. a. m. In der Tat hat der Versuch gezeigt, dass bei Benutzung von Dimethylamidoazobenzol unter Verwendung einer passenden, mit dem Indikator versetzten Vergleichslösung, die massanalytische Bestimmung des Anilins mit Salzsäure quantitativ zu bewerkstelligen ist.

Die Berechnung oder Bestimmung des Hydrolysengrades ergibt

---

[1]) **Abegg**, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation, S. 54.

[2]) Bei dieser Berechnung ist die Konzentrationsverschiebung durch den Zusatz der Titrierflüssigkeit nicht berücksichtigt.

uns also ohne weiteres mit Hilfe der Tabelle die zur Titration geeigneten Indikatoren.

Die hier entwickelte Auffassung gibt auch Aufschluss über das so viel diskutierte Verhalten mehrbasischer Säuren. Es ist bekannt, dass sich die Phosphorsäure mit Methylorange als Indikator als einbasische, mit Phenolphtaleïn als zweibasische Säure titrieren lässt. Wie erklärt sich diese Erscheinung?

Auf diese Frage kann eine ganz allgemein gültige Antwort gegeben werden. Eine mehrbasische Säure lässt sich als einbasisch titrieren, wenn ein Indikator angewendet wird, der bei der $H^{\cdot}$-Konzentration der primären Salzlösung die Farbe ändert, als zweibasisch mit einem Indikator, dessen Farbenumschlag bei der $H^{\cdot}$-Konzentration des sekundären Salzes erfolgt usw. Eine Zehntelnormallösung von $NaH_2PO_4$ zeigt, wie die im I. Teil der Arbeit beschriebenen Gaskettenmessungen ergeben haben[1], die $H^{\cdot}$-Konzentration $9{\cdot}3.10^{-5}$-norm. $H^{\cdot}$, eine Zehntelnormallösung von $Na_2HPO_4$ die $H^{\cdot}$-Konzentration $1{\cdot}3.10^{-9}$-norm. $H^{\cdot}$. Nun zeigt ein Blick auf die Farbentabelle, dass die Gelbfärbung des Methylorange gerade bei Stufe 5, die Rotfärbung von Phenolphtaleïn gerade bei Stufe 9 beginnt. Es hätte also vorausgesagt werden können, dass Methylorange die Phosphorsäure als eine einbasische, Phenolphtaleïn als eine zweibasische Säure erscheinen lassen würde.

Wie die Phosphorsäure als dreibasische Säure zu titrieren ist, dürfte aus dem Gesagten ohne weiteres hervorgehen. Der $H^{\cdot}$-Gehalt einer Zehntelnormallösung von $Na_3PO_4$ ist zu $4{\cdot}3.10^{-13}$-norm. $H^{\cdot}$ ermittelt worden[2]. Die Tabelle der Farbenumschläge lehrt, dass bei dieser Wasserstoffionenkonzentration (zwischen $1.10^{-12}$- und $1.10^{-13}$-norm. $H^{\cdot}$) folgende Indikatoren Farbenumschläge aufweisen: Alizarinblau, Alizaringrün, Croceïn, Phenacetolin, Trinitrobenzol. Sache des Experiments ist somit lediglich, unter diesen Indikatoren denjenigen mit dem deutlichsten Farbenübergang auszuwählen[3].

Man ersieht, dass die Ergebnisse der Titration ganz abhängig sind von dem Indikator, der zur Titration verwendet wird, und die Behauptung dürfte gerechtfertigt erscheinen, dass alle Schlüsse, die aus Titrationsversuchen auf die Basizität einer schwachen Säure, bzw. die Acidität einer schwachen Base gezogen worden sind, i. a. der Begründung entbehren.

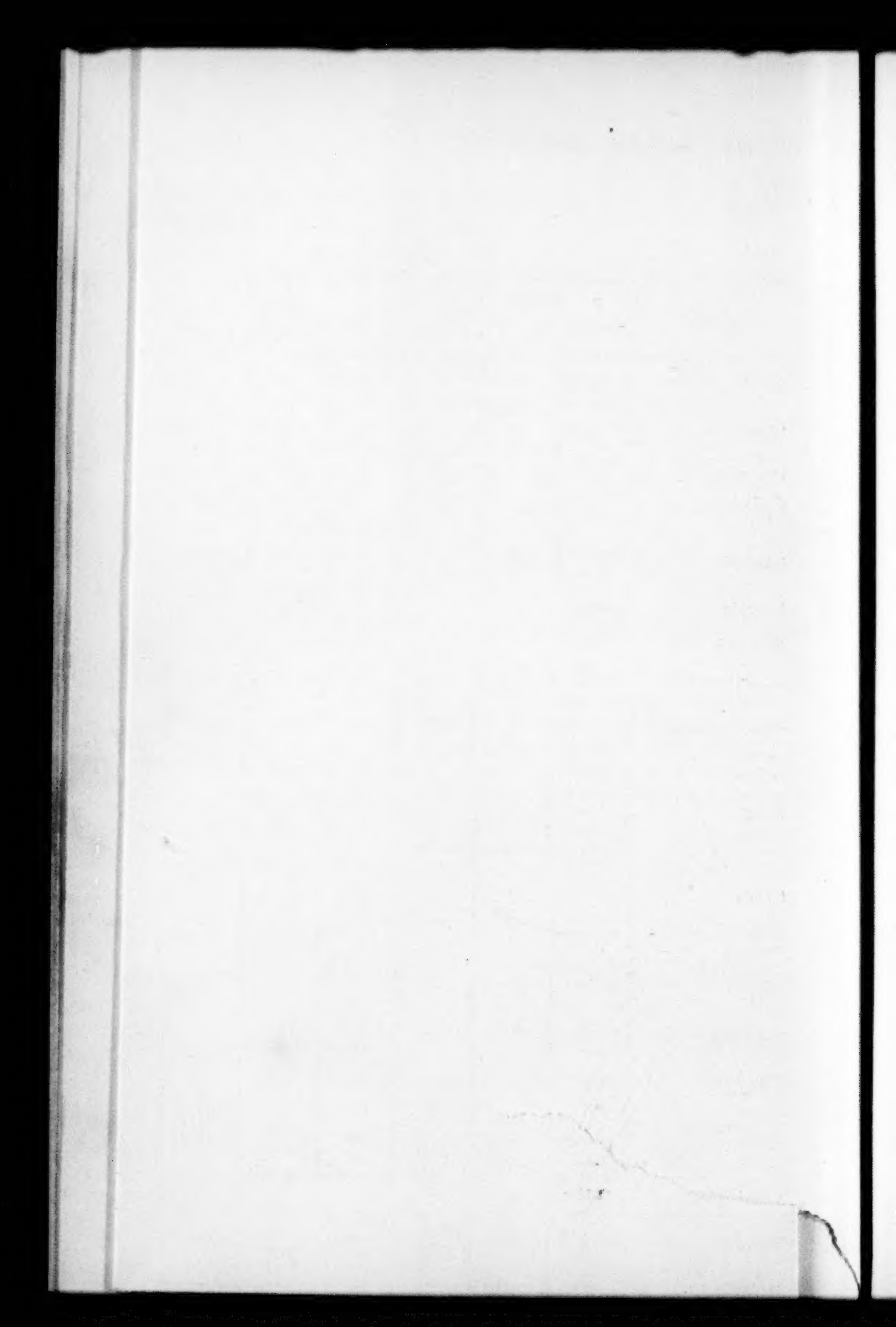
---

[1] Vergl. S. 480.

[2] Vergl. S. 480.

[3] Versuche zur Titration der Phosphorsäure, Borsäure und anderer schwacher Säuren und Basen sollen demnächst in Angriff genommen werden.





Sehr wertvoll für Titrationszwecke wäre der Besitz von möglichst viel Indikatoren mit sehr plötzlichen Farbenumschlägen, ohne störende Übergänge (während letztere wiederum für Affinitätsmessungen besonders erwünscht sind); am besten wären einfarbige Indikatoren, wie solche schon u. a. in Paranitrophenol (farblos — gelb), Phenolphtaleïn (farblos — rot), Cyanin (farblos — blau), Guajaktinktur (farblos — grüngelb), Trinitrobenzol (farblos — orange) vorliegen. Die Beschaffung solcher „idealer" Indikatoren, mit denen man das ganze Reaktionsgebiet besetzen könnte, wird vielleicht durch das weitere Studium der Indikatoren gelingen.

---

Die vorliegende Arbeit ist im Laboratorium des Herrn Privatdozenten Dr. H. Friedenthal zu Berlin begonnen und im anorganischen und elektrochemischen Institut der technischen Hochschule zu Aachen beendet worden.

---

# Die elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Brom und Äther.

Von

W. Plotnikow.

(Mit 1 Figur im Text).

1.

Im Jahre 1861 hat Nicklès Verbindungen von verschiedenen Metallbromiden mit Äther[1]) beschrieben. Einzelne Ätherkomplexe wurden von ihm durch direktes Lösen der Bromide in Äther dargestellt, meistenteils aber liess Nicklès ein Gemisch von Brom und Äther auf Metalle einwirken; die letzte Methode gibt die Möglichkeit, die Ätherbromide auch von solchen Metallen darzustellen, auf die reines Brom bei gewöhnlicher Temperatur keine oder nur eine sehr schwache Einwirkung ausübt; so reagieren z. B. Eisen und Zink stürmisch mit Gemischen von Brom und Äther, indem sich Verbindungen von $FeBr_3$ und $ZnBr_2$ mit Äther bilden. Die Abhandlungen von Nicklès sind fast ausschliesslich der Beschreibung der Zusammensetzung und der Eigenschaften von Ätherkomplexen gewidmet, und nur am Ende der zweiten Abhandlung findet sich die folgende Anmerkung bezüglich der Natur der Reaktion: „cette attitude des métaux à l'égard du brome rappelle la passivité du fer, du nickel et du cobalt en présence de l'acide azotique fumant." Die katalytischen Eigenschaften des Äthers sind nach den Untersuchungen von Grignard allgemein bekannt geworden; aber für den speziellen Fall der Bildung von Metallbromiden ist die katalytische Wirkung des Äthers ganz deutlich schon von Nicklès gezeigt worden; in der neuesten Zeit sind die Ätherverbindungen des Magnesiumbromids und Magnesiumjodids durch Einwirkung von Brom (resp. Jod) in Gegenwart von Äther auf Magnesium von N. D. Zelinski erhalten worden[2]).

Von einem andern Gesichtspunkte ausgehend, untersuchte Schützenberger die Eigenschaften der Gemische von Brom und Äther[3]). Schützen-

[1]) Compt. rend. **52**, 396. 869 (1861).
[2]) Journ. der russ. chem. Gesellsch. **35**, 399 (1903).
[3]) Compt. rend. **75**, 1511 (1872); Lieb. Ann. **167**, 86 (1873).

berger erhielt eine kristallinische Verbindung von Brom und Äther mit einem Schmelzpunkt von 22° und schrieb diesem „Ätherbromide" die Formel $(C_4H_{10}O.Br_3)_2$ zu. Stellt man die Abhandlungen von Nicklès und Schützenberger zusammen, so kann man daraus schliessen, dass der Äther bei der katalytischen Reaktion zwischen Brom und den Metallen Komplexverbindungen mit einem von den reagierenden Körper bildet[1]. Derartige Komplexbildung wurde auch bei vielen andern katalytischen Reaktionen beobachtet und steht im Zusammenhange mit den elektrochemischen Eigenschaften der reagierenden Körper, besonders mit der Entstehung von komplexen Ionen, wie es von mir mehrmals in frühern Abhandlungen gezeigt worden ist[2]. In der Tat zeigen die weiter beschriebenen Versuche, dass beim Lösen von Äther in Brom eine tiefe Veränderung der elektrischen Eigenschaften der Bestandteile stattfindet: die Bromlösungen des Äthers sind gute Leiter des elektrischen Stromes, indessen besitzen weder Brom, noch Äther eine merkliche Leitfähigkeit.

Qualitativ ist die elektrische Leitfähigkeit der Ätherlösungen von Brom schon im Jahre 1836 von Solly gefunden worden[3].

## 2.

Das trockne, reine Brom wurde über Baryumoxyd destilliert und in einem zugeschmolzenen Probierrohre aufbewahrt. Äther wurde vor jeder neuen Versuchsreihe über frischem Natrium destilliert und in einem Probierrohr mit zugeschmolzener Kapillare über Natrium aufbewahrt. Es wurden unplatinierte Elektroden benutzt. Die Temperatur war 18°. Über weitere Einzelheiten verweise ich auf meine frühern Abhandlungen.

Beim Mischen von Brom mit Äther wird eine heftige Erwärmung, aber keine Bromwasserstoffentwicklung beobachtet. Beim Eintragen der ersten Bromtropfen bleibt zunächst die Lösung durchsichtig; nach weiterm Hinzufügen von Brom trennt sich aber die Flüssigkeit in zwei Schichten; zuletzt, bei etwa 55% Brom, wird die Lösung wieder homogen. In den meisten Versuchen wurde die Änderung der Konzentration durch Eintragen von Äther in Brom erzielt. Das Widerstandsgefäss mit der abgewogenen Brommenge wurde mit Eiswasser abgekühlt; der abgekühlte Äther wurde vorsichtig durch ein Kapillarrohr zugetröpfelt. Die Äthertropfen bilden mit Brom sogleich orangerote Kristalle,

---

[1] Die gebildeten Bromide treten in eine weitere Reaktion mit dem Äther und bei grossem Überschuss von Brom auch mit dem letztern.

[2] Diese Zeitschr. **48**, 227—228 (1904). [3] Phil. Mag. (3) **8**, 132 (1836).

die sich beim Schütteln leicht lösen, solange der Äthergehalt einige Prozente nicht übertrifft. Die Lösungen mit 21 bis 23 % von Äther verwandeln sich bei 0° in eine kristallinische Masse; ein kleiner Teil der Kristalle bleibt auch bei 18°.

Die Leitfähigkeit vermindert sich mit der Zeit während der ersten Minuten nach dem Mischen ziemlich schnell, dann immer langsamer. Folgende Ziffern zeigen den Vorgang für eine 7 %ige Lösung bei 0°:

Stand des Nullpunkts auf der Brücke: sofort — 502, nach $1^1/_2$ Stunden — 488, nach 5 Stunden — 476.

Nach einem Tage wird die Leitfähigkeit um etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Wertes vermindert; die Lösung entwickelt Bromwasserstoff, da das Ätherbromid eine freiwillige Zersetzung beim Aufbewahren erleidet. Aber die Verminderung der Leitfähigkeit sofort nach dem Lösen ist auch durch eine elektrochemische Veränderung der Lösung zu erklären. Eine derartige Veränderlichkeit der Leitfähigkeit ohne merkliche Zeichen chemischer Wechselwirkung wurde von mir für Bromlösungen von Antimonbromid und von andern Verfassern für verschiedene nichtwässerige Lösungen beobachtet. Die letzte Erklärung wird dadurch unterstützt, dass kein Bromwasserstoff sofort nach dem Mischen sich entwickelt, und dass die Geschwindigkeiten der Abnahme der Leitfähigkeit bei 0 und bei 18° fast die gleichen sind.

Die Veränderlichkeit der Lösung macht die ganz genauen Messungen unmöglich. Um den Fehler zu vermindern, wurden die Beobachtungen so schnell wie möglich ausgeführt; jede Reihe enthält nicht mehr als vier Versuche.

Tabelle 1.

Widerstandskapazität des Gefässes = 0·0691. % bedeutet den Prozentgehalt des Äthers, $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm.

| % | $\varkappa . 10^4$ | % | $\varkappa . 10^4$ | % | $\varkappa . 10^3$ | % | $\varkappa . 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. Reihe. | | III. | | V. | | VII. | |
| 5·0 | 206 | 23·0 | Kristall | 47·6 | Zwei Schichten | 3·5 | 166 |
| 8·7 | 382 | 25·9 | 400 | | | 6·4 | 336 |
| 15·9 | 378 | 27·9 | 390 | 18·0 | 449 | 15·9 | 442 |
| 21·1 | Kristall | | | | | 13·5 | 456 |
| II. | | IV. | | VI. | | | |
| | | | | 9·1 | 407 | Der einzelne Versuch: | |
| 5·4 | 287 | 11·2 | 504 | 17·1 | 421 | | |
| 11·7 | 490 | 18·4 | 441 | 20·5 | 435 | | |
| 17·9 | 454 | 23·75 | 401 | 16·1 | 442 | 97·7 | $13 \cdot 10^{-4}$ |

Im Versuche Nr. 1 der II. Reihe betrug das Volumen der zu untersuchenden Lösung 2·40 ccm. Nimmt man an, dass der ganze Äther mit Brom in die Verbindung von der Formel $(C_2H_5)_2O.Br_3$ eingetreten ist,

so berechnet sich: Prozentgehalt des Ätherbromids $= 23 \cdot 1\,\%$, $\varphi = 635$ und $\mu = \varkappa\varphi = 17 \cdot 8$.

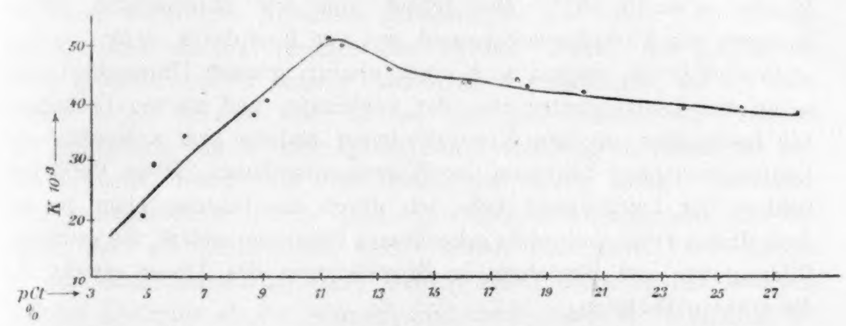
Tabelle 2.

In dieser Tabelle sind die Resultate aller Messungen nach zunehmender Konzentration der Lösung geordnet.

| % | 3·5 | 5·0 | 5·4 | 6·4 | 8·7 | 9·1 | 11·2 | 11·7 | 13·5 | 15·9 | 15·9 | 16·1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varkappa . 10^3$ | 17 | 21 | 29 | 34 | 38 | 41 | 50 | 49 | 46 | 38? | 44 | 44 |

| % | 17·1 | 17·9 | 18·0 | 18·4 | 20·5 | 23·75 | 25·9 | 27·9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varkappa . 10^3$ | 42? | 45 | 45 | 44 | 43 | 40 | 40 | 39 |

Zur bessern Übersicht sind die Resultate graphisch dargestellt; zwei Beobachtungen, die in der Tabelle 2 mit Fragezeichen bemerkt sind und von dem Kurvenlaufe enorm abweichen, sind in der Figur nicht eingetragen. Diese abweichenden Zahlen erklären sich durch die Möglichkeit eines zufälligen Fehlers bei der schnellen Arbeit.




Ungeachtet der Veränderlichkeit der zu untersuchenden Lösungen weisen die sieben voneinander abhängigen Versuchsreihen, die mit verschiedenen Brompräparaten und mit verschiedenen[1]) Methoden der Konzentrationsänderung ausgeführt sind, eine befriedigende Übereinstimmung auf und lassen daher die folgenden Schlüsse zu:

1. Die Bromlösung von Äther oder, genauer, von Ätherbromid, da Äther mit Brom eine kristallinische Verbindung bildet, zeigt eine recht erhebliche Leitfähigkeit, die der Leitfähigkeit konzentrierter wässeriger Salzlösungen nur wenig nachsteht[2]).

---

[1]) In der Versuchsreihe V, in dem vierten Versuche der Versuchsreihe VI und in dem vierten Versuche der Versuchsreihe VII geschah die Konzentrationsänderung durch Bromzufügung.

[2]) So ist z. B. die spezifische Leittähigkeit der Lösung, die 23 % Bromid $(C_2H_5)_2O.Br_3$ enthält ($\varkappa . 10^4 = 287$), erheblicher, als diejenige der 25%igen wässerigen Lösung von Kadmiumbromid ($k . 10^4 = 258$) und nur sechseinhalbmal kleiner als die eines typischen Elektrolyten — Kaliumbromid ($k . 10^4 = 1907$) für 20 %. Bei $\varphi = 635$ beträgt der Wert von $\mu$ für $(C_2H_5)_2O.Br_3$ 7·8; bei $\varphi = 500$: für $^1/_2\, CdBr_2$ $\Lambda = 13 \cdot 3$; für $NaCl$ $\mu = 64 \cdot 8$.

2. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt zuerst schnell mit der Konzentration zu, bildet bei etwa $11^1/_2$ % ein Maximum und nimmt darauf langsam ab. Die Zusammensetzung der Lösung mit Maximalleitfähigkeit kommt der Formel $(C_2H_5)_2O.Br_7$ sehr nahe: nach der Formel berechnet sich 11·69 %.

3. Die Lösung von Brom in Äther zeigt eine geringe Leitfähigkeit.

4. Zwischen den Konzentrationen, die der geringen und der grossen Leitfähigkeiten entsprechen, befindet sich das Konzentrationsgebiet, wo die Lösung sich in zwei Schichten verteilt.

Die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches mit kleinem Prozentgehalte des Äthers ist einige Hunderttausendmale so gross, wie diejenige des Gemisches mit kleinem Prozentgehalte des Broms; so z. B. für die $6^1/_2$ %ige Bromlösung des Äthers $\varkappa = 34.10^{-3}$, und für 97·7 %ige Lösung $\varkappa = 13.10^{-8}$. Die früher von mir untersuchten Bromlösungen von Phosphorpentabromid und von Komplexen $AlBr_7CS_2$ und $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ zeigten auch einen abnorm grossen Unterschied zwischen den Leitfähigkeitswerten der verdünnten und starken Lösungen; bei bestimmten mittlern Konzentrationen änderte sich ausserdem die Leitfähigkeit beim Schütteln des Widerstandsgefässes. Diese Veränderlichkeit der Leitfähigkeit habe ich durch die Bildung einer in der dunkelroten Flüssigkeit nicht erkennbarer Emulsion erklärt; die deutliche Bildung von zwei Schichten in Bromlösungen des Äthers spricht für die frühere Erklärung.

Die erhebliche Leitung der Bromlösungen von Äther kann man durch elektrolytische Dissociation von Schützenbergers Ätherbromid oder einer analogen Verbindung erklären; bei dieser Annahme ist Ätherbromid den guten Elektrolyten zuzurechnen. Das von mir untersuchte Ionisierungsvermögen von Brom und die Existenz der zahlreichen, von Baeyer u. a. beschriebenen salzartigen Ätherverbindungen stehen in guter Übereinstimmung mit der obigen Erklärung.

Die oben angeführten Daten bestätigen die mehrmals von mir ausgesprochene Vermutung, dass die elektrolytische Leitung der Lösungen durch ein besonderes elektrochemisches Entsprechen von zwei Substanzen bedingt ist. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten, des Associationsfaktors, der innern Reibung usw. genügen nicht zur Entscheidung der Frage, warum das eine Paar von Substanzen eine leitende Lösung bildet, während das andere es nicht tut; worauf wollte man sich z. B. stützen, um voraussagen zu können, welche Verbindung eine leitende Lösung mit Schwefelkohlenstoff bilden werde?

Kijew, Polytechnikum, Mai 1906.

# Über zwei chemische Verbindungen dreier Metalle unter sich ($NaKHg_2$ und $NaCdHg$).

Von

**Ernst Jänecke.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Zur Erforschung der beiden ternären Systeme *Na—K—Hg* und *Na—Cd—Hg* wurde eine grosse Anzahl Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der verschiedenen Mischungen beobachtet (bei *Na—K—Hg* über 400 Mischungen, bei *Na—Cd—Hg* über 100). Die Untersuchung hat einen vorläufigen Abschluss gefunden, sie soll später noch vervollständigt und alsdann veröffentlicht werden. Neben der Auffindung einer grössern Anzahl binärer chemischer Verbindungen, die teilweise bereits länger bekannt sind, ist das wichtigste Resultat der Versuche die Auffindung von je einer chemischen Verbindung in jedem der beiden Systeme, welche die drei Metalle gleichzeitig enthält. Dieselben sind gekennzeichnet durch einen einheitlichen Schmelzpunkt und dadurch, dass alle Legierungen, welche diesen chemischen Verbindungen in der Zusammensetzung nahe stehen, einen Schmelzpunkt besitzen, welcher niedriger als der Schmelzpunkt der chemischen Verbindung ist. Unter dem Mikroskop zeigen dieselben einheitliche, kristallinische Struktur. Die Abkühlungskurven sind nach der Tabelle in der Figur wiedergegeben.

Beide Kurven zeigen starke Unterkühlung der geschmolzenen Verbindungen unter ihren Schmelzpunkt an. Die Schmelztemperatur hält sich

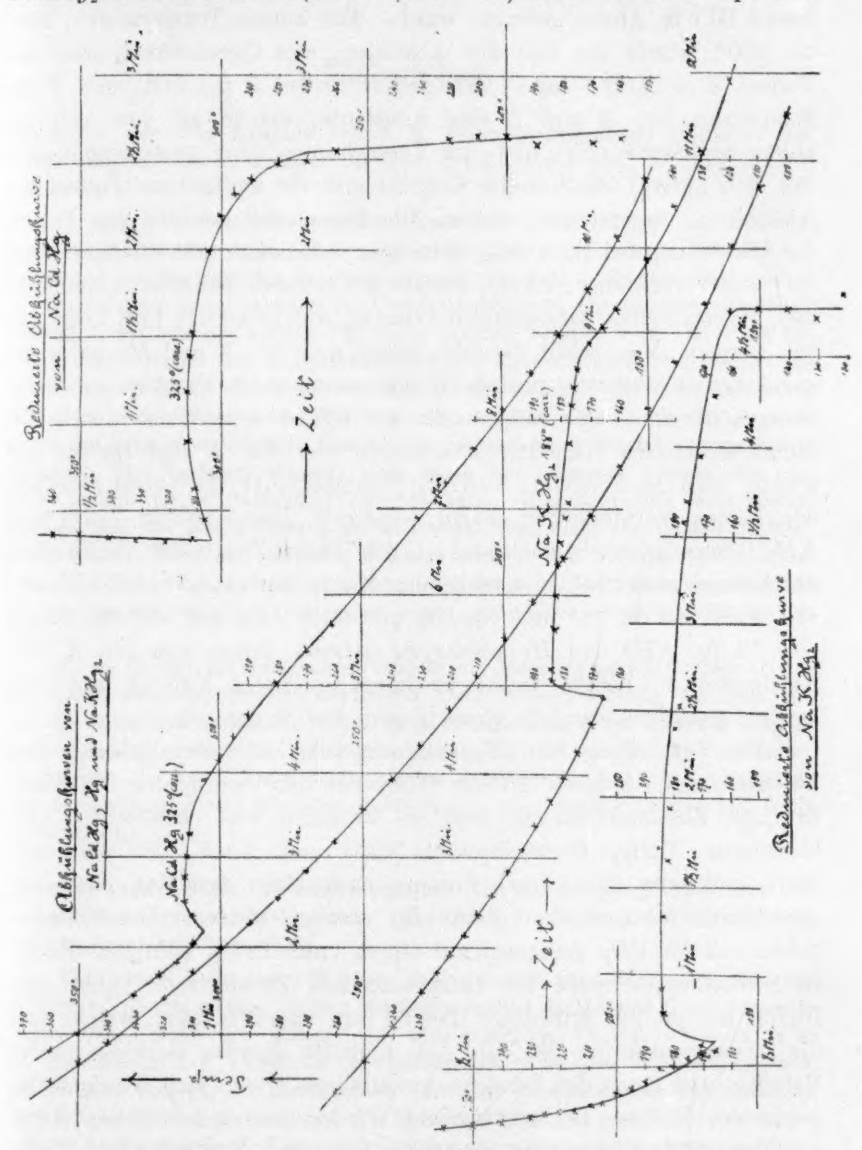
Abkühlungskurven.

| I. | II. | | III. | | IV. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur (unkorr.) | Zeit *NaCdHg* | | Zeit *Hg* | | II. — III. | |
| 360° | 0 Min. | 47 Sek. | — 0 Min. | 33 Sek. | 1 Min. | 20 Sek. |
| 350 | 1 | 0 | — 0 | 20 | 1 | 20 |
| 340 | 1 | 13 | — 0 | 6 | 1 | 19 |
| 330 | 1 | 26 | + 0 | 8 | 1 | 18 |
| 320 | 1 | 41 | + 0 | 25 | 1 | 17 |
| 315 | 1 | 48 | — | — | 1 | 17[1]) |
| 310 | 2 | 0 | + 0 | 42 | 1 | 18 |
| 306 | 2 | 13 | — | — | 1 | 25[1]) |
| 310 | 2 | 20 | + 0 | 42 | 1 | 38 |
| 312 | 2 | 30 | — | — | 1 | 52[1]) |

[1]) Anmerk. zur Tabelle. Kolumne III. graphisch interpoliert.

| I. | II. | | III. | | IV. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur (unkorr.) | Zeit $NaCdHg$ | | Zeit $Hg$ | | II. — III. | |
| 312·5° | 2 Min. | 35 Sek. | — Min. | — Sek. | 1 Min. | 58[1] Sek. |
| 312 | 2 | 47 | — | — | 2 | 9[1] |
| 311 | 3 | 1 | — | — | 2 | 21[1] |
| 310 | 3 | 11 | — | — | 2 | 29[1] |
| 305 | 3 | 47 | — | — | 2 | 57[1] |
| 300 | 4 | 7 | 0 | 58 | 3 | 9 |
| 295 | 4 | 24 | — | — | 3 | 17[1] |
| 290 | 4 | 38 | 1 | 16 | 3 | 22 |
| 280 | 5 | 0 | 1 | 33 | 3 | 27 |
| 270 | 5 | 20 | 1 | 52 | 3 | 28 |
| 260 | 5 | 40 | 2 | 12 | 3 | 32 |
| 230 | 6 | 54 | 3 | 17 | 3 | 37 |
| 220 | 7 | 17 | 3 | 41 | 3 | 36 |
| 210 | 7 | 41 | 4 | 4 | 3 | 37 |
| 200 | 8 | 8 | 4 | 31 | 3 | 37 |
| 190 | 8 | 32 | 4 | 58 | 3 | 34 |
| 170 | 9 | 30 | 5 | 55 | 3 | 35 |
| 160 | 10 | 6 | 6 | 30 | 3 | 36 |
| 150 | 10 | 46 | 7 | 8 | 3 | 38 |
| | $NaKHg_2$ | | | | | |
| 260° | 2 Min. | 20 Sek. | 2 Min. | 12 Sek. | 0 Min. | 8 Sek. |
| 250 | 2 | 42 | 2 | 33 | 0 | 9 |
| 230 | 3 | 29 | 3 | 17 | 0 | 12 |
| 225 | 3 | 42 | — | — | 0 | 13[1] |
| 220 | 3 | 55 | 3 | 41 | 0 | 14 |
| 215 | 4 | 7 | — | — | 0 | 14[1] |
| 210 | 4 | 22 | 4 | 4 | 0 | 18 |
| 205 | 4 | 35 | — | — | 0 | 17[1] |
| 200 | 4 | 51 | 4 | 31 | 0 | 20 |
| 195 | 5 | 6 | — | — | 0 | 22[1] |
| 190 | 5 | 22 | 4 | 58 | 0 | 24 |
| 185 | 5 | 40 | — | — | 0 | 29[1] |
| 180 | 5 | 55 | 5 | 25 | 0 | 30 |
| 175 | 6 | 13 | — | — | 0 | 33[1] |
| 170 | 6 | 32 | 5 | 55 | 0 | 37 |
| 165·5 | 7 | 50 | — | — | 0 | 35[1] |
| 184 | 7 | 2 | — | — | 0 | 48[1] |
| 184 | 7 | 10 | — | — | 0 | 58[1] |
| 183 | 7 | 38 | — | — | 1 | 21[1] |
| 182 | 8 | 0 | — | — | 1 | 40[1] |
| 181 | 8 | 20 | — | — | 1 | 58[1] |
| 180 | 8 | 37 | 5 | 25 | 2 | 12 |
| 179 | 9 | 53 | — | — | 2 | 25[1] |
| 178 | 9 | 4 | — | — | 2 | 33[1] |
| 177 | 9 | 45 | — | — | 3 | 11[1] |
| 176 | 10 | 12 | — | — | 3 | 35[1] |
| 175 | 10 | 23 | — | — | 3 | 43[1] |
| 170 | 10 | 53 | 5 | 55 | 3 | 58 |
| 165 | 11 | 4 | — | — | 4 | 19[1] |
| 160 | 11 | 18 | 6 | 30 | 4 | 48 |
| 150 | 11 | 51 | 7 | 8 | 4 | 49 |
| 140 | 12 | 28 | 7 | 39 | 4 | 49 |
| 130 | 13 | 6 | 8 | 20 | 4 | 46 |
| 120 | 13 | 54 | 9 | 0 | 4 | 54 |

bei Anwendung von etwa 100 g der Verbindungen bei $NaCdHg$ und $NaKHg_2$ mehrere Minuten (ca. zwei, bzw. vier) auf der Schmelztemperatur.




Ausser den direkt beobachteten Abkühlungskurven sind auch noch zwei „reduzierte" Abkühlungskurven konstruiert. Dieselben sind derart gefunden, dass von der genau (auf etwa 1 Sekunde) beobachteten Abküh-

lungszeit für best Timmteemperaturen (Kolumne I. und II.) die Abkühlungszeit eines sich normal abkühlenden Stoffes (100 g reines $Hg$, Kolumne III.) in Abzug gebracht wurde. Für höhere Temperaturen, 360° bis 330°, wurde die Zeit der Abkühlung des Quecksilbers nach der Formel $Z = A(B - \log T)$ extrapoliert, wobei $Z$ die Zeit, und $T$ die Temperatur ist. $A$ und $B$ sind Konstante, welche mit dem sich abkühlenden Stoffe ($Hg$) und der Versuchsanordnung zusammenhängen. Bei sich normal abkühlenden Körpern gibt die angegebene Formel die Abkühlung ausgezeichnet wieder. Die Figur zeigt deutlich den Vorteil der Darstellung bei Benutzung derartiger reduzierter Abkühlungskurven.

Die Verbindung $NaKHg_2$ besteht aus schönen stahlblau schimmernden, abgestumpften, sechsseitigen Prismen, welche an der Luft unscheinbar werden. Man erhält dieselbe, indem man $Na$, $K$ und $Hg$ nach den angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen unter Paraffin vorsichtig zusammenbringt, oder indem man auf irgend eine Weise durch Zusammenschmelzen bekannter Mischungen von $Na$, $K$ und $Hg$ die Mischung $NaKHg_2$ herstellt. $NaKHg_2$ (Schmelzpunkt 188°) steht zwischen den beiden Verbindungen $NaHg$ (kupferrot, Schmelzpunkt 217°) und $KHg$ (bronzefarben, Schmelzpunkt 178°). Durch Zusatz von $NaHg$ sinkt der Schmelzpunkt bei entsprechender Menge um ca. 15°, durch Zusatz von $KHg$ um ca. 18° und von $Hg$ um ca. 5°, um bei weiterm Zusatz von $NaHg$, $KHg$ und $Hg$ wieder zu steigen. Zusatz von $Na$, $K$ oder Amalgamen mit höherm Gehalt an diesen als $NaHg$, $NaKHg_2$ und $KHg$ bewirkt natürlich ebenfalls Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Die Verbindung $NaCdHg$ (Schmelzpunkt 325°) besteht aus hellen Kristallen des regulären Systems (Tetraeder und verschobene Oktaeder). In ihrer Zusammensetzung liegt sie zwischen den chemischen Verbindungen $NaHg_2$ (Schmelzpunkt 350°) und $NaCd_2$ (Schmelzpunkt 380°) und kann auch durch Zusammenschmelzen derselben oder entsprechender Mengen $Na$, $Cd$ und $Hg$ erhalten werden. Der Schmelzpunkt von $NaCdHg$ gemessen mit einem unter Druck gefüllten Quecksilberthermometer wird bei entsprechendem Zusatz von $NaCd_2$ und $NaHg_2$ um ca. 20° erniedrigt. Besitzt man eine Mischung, welche fast die Zusammensetzung $NaCdHg$ hat, schmilzt dieselbe teilweise (unter Paraffin) und giesst den flüssigen Anteil ab, so erhöht sich der Schmelzpunkt des Restes. Bei mehrfachem Wiederholen dieser Manipulation resultiert schliesslich die am höchsten schmelzende Verbindung $NaCdHg$.

Ausser diesen beiden chemischen Verbindungen kennt man bisher noch keine, welche gleichzeitig drei Metalle enthalten.

Hannover, Königl. technische Hochschule.

# Bücherschau.

**Geschichte der Photographie** von J. M. Eder (Ausführliches Handbuch der Photographie. Bd. I, 1. Teil). XVI + 484 S. Halle a./S., W. Knapp 1905. Preis M. 12.—.

In dem hier vorliegenden ersten Bande der dritten Auflage seines fundamentalen Werkes hat J. M. Eder zum ersten Male seine gesamten Studien zur Geschichte der Photographie zu einem Ganzen verarbeitet. Er hat damit, wie er mit berechtigtem Stolze selbst in der Vorrede hervorhebt, ein grundlegendes Werk geschaffen, auf dem die weitere Forschung dauernd beruhen wird. Über die ungewöhnliche Sorgfalt der Einzelarbeit und die Zuverlässigkeit der Darstellung braucht nichts gesagt zu werden, da diese aus den frühern Werken des berühmten Verfassers wohlbekannt sind. Wenn ein Wunsch übrig geblieben ist, so wäre dieser auf eine ausführlichere Darstellung der gesamten Entwicklungsgeschichte gerichtet. Der Verfasser bemerkt, dass durch den gebotenen Umfang sich eine solche ausführlichere Darstellung verboten hätte. Hiergegen aber muss gefragt werden: Wer hat diesen Umfang zu bestimmen, wenn nicht der Verfasser selbst? Und wenn ein Buch von grösserm Umfange nicht in den Rahmen des „ausführlichen Handbuchs" gepasst hätte, so liegt doch die Möglichkeit eines unabhängigen Werkes vor, für das einen Verleger zu finden, wohl keine Schwierigkeiten machen würde.

So sei an den hochverdienten Verfasser die Mahnung gerichtet, dass er sich der Arbeit einer eingehendern Darstellung nicht versagen möchte. Nachdem einmal das Material durchgearbeitet ist, kann es nicht mehr allzu schwierig sein, an Stelle des hier vorliegenden gedrängten Auszugs ein lebensvolles Bild zu schaffen, in dem sich der Anteil der Kulturgeschichte widerspiegelt, der mit der Erfindung und Entwicklung dieses schönsten Gebietes der angewandten Chemie und Optik verbunden ist. *W. O.*

---

**Physique industrielle. Thermodynamique.** II. Introduction à l'étude des machines thermiques par L. Marchis. III + 255 S. Grenoble, A. Gratier et J. Rey; Paris, Gauthier-Villars 1905.

Dem ersten Teile dieses Werkes, der seinerzeit angezeigt worden ist, folgt in kurzer Zeit der zweite, welcher die Eigenschaften der idealen Gase, der wirklichen Gase, sowie der Dämpfe bis zum kritischen Punkte behandelt. Dies ist gleichzeitig das klassische Anwendungsgebiet der ältern Thermodynamik, die ja ganz und gar an dem Problem der Wärmemaschine sich entwickelt hat. Durch beständige Beziehung auf die Erfahrung und die praktische Anwendung hat der Verfasser seinem Werke indessen den Charakter eines modernen zu geben gewusst; insbesondere sei auf die zahlenmässige Behandlung der Dämpfe bis zum kritischen Punkte hingewiesen, die auf neuern Messungen verschiedener Physiker in diesen Gebieten beruht. Zahlreiche durchgerechnete Beispiele machen den Gebrauch des Zahlenmaterials dem Schüler geläufig. *W. O.*

---

**Lehrbuch der Physik.** Zum Gebrauche bei akademischen Vorlesungen von H. A. Lorentz. Deutsch von G. Siebert. Erster Band. 482 S. Leipzig, J. A. Barth 1906. Preis M. 8.—.

Dies ist ein Werk, welches man fast rückhaltlos der studierenden Jugend empfehlen kann. Nicht nur den Medizinern, für die es vielleicht etwas zu breit angelegt ist, sondern insbesondere den Chemikern, für welche Umfang und Behandlungsweise gerade recht erscheinen, wird es die allerbesten Dienste leisten.

Dass bei einem Meister seines Faches, wie H. Lorentz, sachlich an dem Inhalte nichts auszusetzen ist, braucht nicht erst gesagt zu werden. Ein anderes ist die Frage nach der pädagogischen Zweckmässigkeit. Hier möchte zu bedenken sein, ob die mathematische Einleitung ihren Zweck erfüllt. Sie gemahnt sehr an die traditionelle theoretische Einleitung der chemischen Lehrbücher, von deren Unzweckmässigkeit man sich soeben allgemein überzeugt hat. Ebenso wird der beginnende Physiker für die mathematischen Anweisungen, die er zunächst erhält, vergebens nach einem lebendigen Inhalte suchen, der ihm erst später, und ohne unmittelbare Beziehung auf jene Darstellung, zugeführt wird. Auch hier scheint es möglich, die erforderlichen mathematischen Anweisungen in den Text zu verweben, indem jedes Verfahren dort dargelegt wird, wo es zum ersten Male angewendet werden soll. In den frühern Auflagen des „Wüllner" bestand eine derartige Anordnung, nur leider in der unzweckmässigen Form, dass überall, wo ein wenig Differentialrechnung erforderlich war, die entsprechende unübersichtliche und unscharfe „elementare" Ableitung gegeben wurde. Dies kann leicht anders und besser gemacht werden; bieten doch die geometrisch-phoronomischen Betrachtungen über Wege, Geschwindigkeiten und dergl. ein ausgezeichnetes Material, um die Grundzüge der Differentialrechnung daran zu entwickeln, während die Fallgesetze oder schon der Arbeitsbegriff die einfachsten Integrationen vorzuführen gestatten.

So mag dem Anfänger der Rat gegeben werden, dass er die mathematische Einleitung nur vorläufig ansehen soll, um zu wissen, dass er späterhin, wenn es der Gegenstand erfordert, sich die nötigen mathematischen Kenntnisse dort holen oder erneuern kann. *W. O.*

---

**La double réfraction accidentelle dans les liquides** par G. de Metz (Scientia, Nr. 26, Janv. 1906). 99 S. Paris, Gauthier-Villars.

Das Büchlein behandelt die Erscheinungen der vorübergehenden oder künstlichen Doppelbrechung in Flüssigkeiten. Trotz der anscheinend abseits liegenden Beschaffenheit des Gegenstandes weiss der Verfasser ihn mit wichtigen allgemeinen Fragen in Zusammenhang zu bringen, so z. B. mit der Lehre von den Kolloiden. Er schliesst mit den Worten: „Ich wäre glücklich, wenn die vorgelegten Betrachtungen unter den Physikern Anerkennung fänden und neue Untersuchungen anregten. Dann würden wir uns nicht nur eine klarere Vorstellung von den Erscheinungen der zufälligen Doppelbrechung in Flüssigkeiten, die durch den einen oder den andern Vorgang deformiert sind, machen können, sondern wir würden auch endlich anfangen zu wissen, was denn eine Flüssigkeit wirklich ist."

*W. O.*

---

# Borsäure, Amylalkohol und Wasser.

## Ein Beitrag zur chemischen Theorie der Lösungen.

Nach der Breslauer Dissertation von **Paul Mueller** für die Zeitschrift bearbeitet von **R. Abegg.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

### 1. Polyborate in Lösung.

1. Verdünnte Lösungen von Borax enthalten gemäss der Gleichung $B_4O_7'' \rightarrow 2BO_2' + 2HBO_2$ fast nur Monoborat und ungebundene Borsäure[1]).

2. In konzentrierten Lösungen treten die bei 1. entstehenden Produkte in merklichem Grade zu Komplexen zusammen[2]), und zwar vereinigt sich in verschiedenem Verhältnis mit $BO_2'$ als Einzelion $HBO_2$ als Neutralteil[3]):

$$BO_2' + nHBO_2 = H_n(BO_2)_{n+1}'.$$

Die Beständigkeit dieser Komplexe hängt von der Temperatur und Konzentration ab. — Die ihnen entsprechenden Polyborsäuren selbst sind unbeständig, da sie eine bedeutend grössere Dissociationskonstante besitzen[4]), als die einfache Säure: Das Ion $BO_2'$ hält unter allen Umständen die beiden Gleichgewichte aufrecht:

$$b' + nb \rightleftarrows p',$$
$$b' + H^\cdot \rightleftarrows b$$

($b'$ = Boratanion, $b$ = ungebundene einfache Säure, $p'$ = Polyboratanion).

---

[1]) Sind also auch herstellbar aus: $2NaOH + 4HBO_2$ oder $2NaBO_2 + 2HBO_2$ nach Kahlenberg und Schreiner, Diese Zeitschr. **20**, 547 (1896).

Der Einfachheit wegen wählen wir wie Auerbach nicht die hydratisierten Formeln, die manche Wahrscheinlichkeit für sich haben. Dazu vgl. Kahlenberg und Schreiner, loc. cit. 548; Shelton, Diese Zeitschr. **43**, 494 (1903); Auerbach, Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 355 (1903).

[2]) Kahlenberg und Schreiner, loc. cit.

[3]) Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 471 (1899).

[4]) Auerbach, loc. cit. S. 370.

3. Zur quantitativen Bestimmung der beteiligten Molekel- und Ionenarten in einer Boratlösung dienen folgende Methoden:

a. Der Gehalt an starken Kationen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ usw.) wird alkalimetrisch bestimmt.

b. Die gesamte, über die Äquivalenz mit den starken Kationen überschiessende Borsäure ist durch Zusatz von Mannit, Glycerin usw. titrierbar[1]).

Dem starken Kation ist dem Gesetz der Elektroneutralität zufolge der Gesamtboratgehalt, also Mono- + Polyborat, äquivalent. Aus diesem Grunde ist mit Mannit und $NaOH$ das Boratanion und das Einzelion des Polyborats nicht titrierbar, wohl aber der Neutralteil desselben und die im Gleichgewicht freie Borsäure.

c. Zur Kenntnis der freien Borsäure gelangt man durch Verteilung der Borsäure in Wasser gegen Amylalkohol, in dem weder Mono- noch Polyborat löslich sind. Ihr Teilungsfaktor $k$ wurde von Fox[2]) zu $3{\cdot}35 \pm 0{\cdot}03$ bestimmt und von Auerbach[3]) und uns an pyridinfreiem Isoamylalkohol bestätigt gefunden.

Tabelle 1 enthält unsere Zahlen zugleich für verschiedene Temperaturen. Der Temperaturkoeffizient ist offenbar sehr klein.

Tabelle 1.
Konzentration in Millimol / Liter.

| | Borsäure in Wasser | | in Amylalkohol | | $k$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15° | 607·2 | : | 176·4 | = | 3·44 | Mittel: 3·37 |
| | 589·3 | | 177·4 | | 3·32 | |
| | 589·0 | | 177·1 | | 3·32 | |
| | 586·0 | | 173·4 | | 3·38 | |
| | 427·4 | | 127·6 | | 3·35 | |
| | 425·8 | | 127·0 | | 3·35 | |
| | 289·1 | | 84·9 | | 3·41 | |
| | 894·0 | | 264·0 | | 3·37 | |
| | 372·0 | | 110·0 | | 3·37 | |
| | 371·8 | | 110·8 | | 3·36 | |
| 25° | 301·2 | | 85·7 | | 3·52 | Mittel: 3·34 |
| | 180·8 | | 54·0 | | 3·35 | |
| | 49·15 | | 15·45 | | 3·18 | |
| | 51·04 | | 15·45 | | 3·31 | |
| | 26·02 | | 8·05 | | 3·24 | |
| 35° | 146·3 | : | 44·27 | = | 3·31 | Mittel: 3·31 |

[1]) Magnanini, Diese Zeitschr. **6**, 58 (1890); Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 542.

[2]) Abegg, Fox und Herz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 130 (1903).

[3]) Auerbach, loc. cit.

Für unsere Versuche war eine Korrektur an dem Teilungsfaktor anzubringen, da er nur für Wasser und Amylalkohol gilt, während die Gegenwart von Salz sowohl die wässerige Schicht ändert, wie auch die amylische, deren Wassergehalt nach dem Nernstschen Prinzip verringert wird. Der Wassergehalt verändert, wie weiter unten gezeigt wird, das Lösungsvermögen des Amylalkohols für Borsäure sehr beträchtlich. Ist das gelöste Salz ein Borat, so superponiert sich der Effekt der Polyboratlösung in der wässerigen Schicht über den des auch bei indifferenten Salzen[1]) vorhandenen, der von entgegengesetztem Sinne ist. Für die Korrektion des Verteilungskoeffizienten kommt die Wirkung indifferenten Salzes allein in Betracht; wir haben ihr, wie folgt, Rechnung getragen: Der nicht festzustellende Einfluss des Polyboratanions sei gleich dem des Boratanions, also die gesamte aussalzende Wirkung gleich der des Gesamtborats. Abegg und Riesenfeld[2]) fanden als Löslichkeit $l$ reinem Wasser $l_0$ gegenüber für:

$NH_3$ in 0·5-norm. $NaCl$ $\quad l \,|\, l_0 = 0{\cdot}938$
$NH_3$ in 0·5-norm. $NaBO_2$ $\quad l \,|\, l_0 = 0{\cdot}828$[3])

Wir berechnen aus unsern spätern Versuchen für:

Borsäure in 0·5-norm. $NaCl$ $\quad l \,|\, l_0 = 0{\cdot}981$[4])

daraus folgt unter Voraussetzung gleichen Verhältnisses $l_{NaCl} \,|\, l_{NaBO_2}$ für $NH_3$ und für Borsäure:

Borsäure in 0·5-norm. $NaBO_2$ $\quad l \,|\, l_0 = 0{\cdot}866$

Mit einem aus diesen beiden Werten zu interpolierenden Faktor ist der Verteilungskoeffizient multipliziert. Die Unsicherheit der Grösse dieser Korrektion dürfte für den Betrag des Teilungsfaktors selbst keine wesentliche Unrichtigkeit verursachen. Für unsere Salzlösungen (bis 0·2-norm.) wurde er in den Grenzen von 3·35 bis 3·17 gebraucht.

---

Nunmehr wurden die Konzentrationen der miteinander in Wechselwirkung stehenden Bestandteile einer Boraxlösung festgestellt. Es genügt, wie sich später zeigen wird, die Bestimmung von $Na$, freier Borsäure in der wässerigen Schicht und titrierbarer Borsäure im Wasser.

---

[1]) Rothmund, Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900). — Abegg und Riesenfeld, Diese Zeitschr. **40**, 84 (1902).

[2]) Loc. cit.

[3]) Aus Riesenfelds Werten für $KBO_2$ mit dem Quotienten $Na/K$, der bessere Konstanz als die Differenzen $Na-K$-Salz zeigt, berechnet.

[4]) Der geringe Amylalkoholgehalt derselben war zu vernachlässigen, vergl. Tabelle 7.

a. *Na*:2*Bor*. Um zunächst die Verhältnisse, wie sie Auflösungen von Borax entsprechen, zu wahren, also zu verhindern, dass durch den Übertritt von Borsäure in die amylische Schicht die Zusammensetzung der wässerigen Lösung eine zu starke Änderung erfährt, wurden die ersten (I—IV) Versuche mit nahezu einem Liter wässeriger Lösung angestellt. Mit Amylalkohol gesättigtes Wasser wurde mit gewogenen Mengen Borax versetzt und mit 25 ccm Amylalkohol bei 25° geschüttelt. Das Gleichgewicht war bei einer dahingehenden Probe schon nach ½ Tage erreicht, doch wurde immer bedeutend länger geschüttelt.

Später wurden 500 und 120 ccm wässeriger Lösung benutzt. Dem hier eintretenden stärkern Verlust der Lösung an Borsäure wurde dadurch begegnet, dass in Parallelversuchen dem Amylalkohol von vornherein die aus dem einen Versuch gefundene Konzentration an Borsäure erteilt wurde.

Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde der *Na*-Gehalt titrimetrisch bestimmt, soweit er nicht schon vorher aus den abgewogenen Mengen (unter Berücksichtigung der Volumenänderung beim Sättigen der Lösung mit Amylalkohol) bekannt war.

Die titrierbare Borsäure konnte für die ersten Versuche (I—IV und 1—5) dem *Na* gleichgesetzt werden unter Anbringung einer kleinen Korrektion für die vom Amylalkohol aufgenommene oder (wenn er schon vorher davon enthielt) abgegebene Menge Borsäure. In den übrigen Fällen wurde sie titriert.

Die freie Borsäure in der wässerigen Lösung ergab das Produkt aus der Konzentration im Amylalkohol und Verteilungsfaktor.

b. *Na*:(2 + *x*) *Bor*. Von den reinen Boraxlösungen wurde zu andern Verhältnissen von *Na*:*Bor* übergegangen, indem Borsäure entweder zugesetzt oder durch wiederholte Verteilung gegen Amylalkohol der Lösung entzogen wurde.

Zur Titration der Borsäure wurde, da sich hier der Einfluss der Kohlensäure stark geltend machte, carbonatfreies *NaOH* verwendet. Die Lauge wurde nach einem aus dem Ramsayschen Laboratorium stammenden Verfahren hergestellt. Aus gesättigten Lösungen scheidet sich nämlich das darin wenig lösliche Carbonat ab, was bei der grossen Dichte der Lösung freilich oft Monate dauert. Bei dem „carbonatfreien" aus Alkohol gereinigten Handelsprodukt fällt das Carbonat schneller aus, ebenso bei *KOH*-Lösungen. Eine wesentliche Beschleunigung erzielt man durch Filtration unter vermindertem Druck. Ein klares Filtrat erhielt man mit einem Neubauerschen Tiegel mit Platinschwammboden. Durch geeignete Anordnung (Abschluss gegen die äussere Luft) konnte das trübe sirupöse *NaOH* in wenigen Augenblicken von seinem Carbonat befreit werden, eine Methode, die der Küsterschen gleichkommen dürfte und $CO_2$-freies *NaOH* liefert. (Eine Probe gab mit $Ba(OH)_2$ keine Trübung.) Bei Verwendung des gewöhnlichen Stangenfabrikats

schieden sich beim Verdünnen mit ausgekochtem destillierten Wasser braune Flocken von Eisenhydroxyd (wohl aus den eisernen Pfannen stammend) ab.

Nachdem in der beschriebenen Art die drei Grössen $Na$, titrierbare Borsäure und freie Borsäure bestimmt worden sind, lässt sich ein Einblick in die Verhältnisse, die in Lösungen von $NaOH$ und Borsäure herrschen, gewinnen.

Es sei: $b$ die freie Borsäure im Wasser,
$b'$ die Anzahl Äquivalente Monoborat,
$p'$ die Anzahl Äquivalente Polyborat,

wobei $b' + p' = Na$ ist, ferner $n$ die Zahl der zu einem Äquivalent Polyborat kondensierten Molekeln Borsäure (für Triborat z. B. $= 3$), $(n-1)$ demnach die Anzahl von Bormolekeln, die von einem Äquivalent Polyborat titrierbar sind, also die als Neutralteil vorhandene Borsäure, dann ist:

$$\begin{array}{r} \text{Gesamte titrierbare Borsäure} = (n-1)p' + b \\ -\ \text{freie Borsäure} = b \\ \hline \text{die als Neutralteil vorhandene Borsäure} = (n-1)p' \end{array}.$$

Die einzige jetzt noch unbekannte Grösse $n$ ist mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zu ermitteln. Es ist nämlich:

$$\frac{[\text{freie Borsäure}]^n\,[\text{Monoborat}]}{[\text{Polyborat}]} = \text{konst.}$$

An folgendem konkreten Fall möge ihre Anwendung gezeigt werden: (Versuch 9):

$Na = 99{\cdot}0.$

$$\begin{array}{rl} \text{Titrierbare Borsäure} & = 148{\cdot}2 \\ b & = 80{\cdot}8 \\ \hline (n-1)\,p' & = 67{\cdot}4 \end{array} \qquad \frac{b^n\,b'}{p'} = k$$

$b' = Na - p'.$

Für die Annahme eines Biborats: $\dfrac{80{\cdot}8\,(99{\cdot}0 - 67{\cdot}4)}{{}^1/_1\,67{\cdot}4} = k_1$

„ „ „ „ Triborats: $\dfrac{80{\cdot}8^2\,(99{\cdot}0 - {}^1/_2\,67{\cdot}4)}{{}^1/_2\,67{\cdot}4} = k_2$

„ „ „ „ Tetraborats: $\dfrac{80{\cdot}8^3\,(99{\cdot}0 - {}^1/_3\,67{\cdot}4)}{{}^1/_3\,67{\cdot}4} = k_3$

In Tabelle 2 sind die für die verschiedenen Polyborate berechneten Konstanten eingetragen. Die zweite Kolumne enthält das Verhältnis des Gesamtbors $B = [b + np']$ zu $Na^{\cdot}$. Die vierte + fünfte Kolumne repräsentiert die titrierbare Borsäure, die vierte allein die Borsäure im Neutralteil.

Die Konstanten des Bi- und Triborats sinken mit wachsendem $B' : Na^{\cdot}$, die des Penta- und Hexaborats (nicht mehr mit eingetragen)

## Tabelle 2.

Konzentrationen in Millimol / Liter.

| Nr. | $B : Na$ | $Na$ | $(n-1)p'$ | $b$ | Konstanten: $K \cdot 10^3$ für | | | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Biborat | Triborat | Tetraborat | Pentaborat | |
| 3c | 1·040 | 39·3 | 1·55 | 37·4 | 911 | 69·5 | 3·95 | 0·19 | $Na$ : Bor = 1:2 |
| 28 | 1·103 | 207·3 | 21·3 | 53·9 | 470 | 53·3 | 4·41 | 0·32 | |
| 5c″ | 1·120 | 50·0 | 6·0 | 43·3 | 318 | 29·4 | 1·95 | 0·114 | |
| 5c′ | 1·120 | 50·0 | 6·0 | 43·2 | 317 | 29·2 | 1·93 | 0·124 | |
| 23 | 1·136 | 51·6 | 7·0 | 44·6 | 284 | 27·4 | 1·91 | 0·112 | $Na$ : Bor = 1:2 (Boraxlösung) (5c″–III) |
| 2c | 1·145 | 48·4 | 7·0 | 48·9 | 242 | 21·4 | 1·37 | 0·074 | |
| III | 1·150 | 50·0 | 7·5 | 42·5 | 241 | 22·2 | 1·46 | 0·082 | |
| 34 | 1·152 | 93·9 | 14·3 | 33·9 | 189 | 13·9 | 0·72 | 0·033 | |
| IV | 1·164 | 50·1 | 8·2 | 41·9 | 214 | 19·6 | 1·27 | 0·072 | |
| 35 | 1·215 | 93·6 | 20·1 | 40·2 | 147 | 13·4 | 0·84 | 0·046 | |
| 12 | 1·288 | 49·0 | 14·1 | 59·6 | 148 | 21·0 | 1·99 | 0·163 | |
| 10 | 1·386 | 95·6 | 36·9 | 60·0 | 95·5 | 15·0 | 1·46 | 0·122 | |
| 2b′ | 1·392 | 96·8 | 37·9 | 58·1 | 90·3 | 13·8 | 1·31 | 0·105 | |
| 2b″ | 1·402 | 96·8 | 38·9 | 58·3 | 86·8 | 13·5 | 1·27 | 0·104 | |
| 22 | 1·403 | 102·8 | 41·4 | 61·4 | 91·0 | 15·0 | 1·49 | 0·126 | |
| 6 | 1·406 | 99·0 | 40·2 | 58·1 | 85·0 | 13·2 | 1·26 | 0·101 | |
| 4b′ | 1·409 | 97·6 | 39·9 | 56·8 | 82·2 | 12·5 | 1·16 | 0·092 | $Na$ : Bor = 1:2 (Boraxlösung) (10–II) |
| 4b″ | 1·410 | 97·6 | 40·0 | 58·1 | 83·8 | 13·1 | 1·25 | 0·100 | |
| 5b″ | 1·412 | 99·9 | 41·1 | 58·0 | 83·0 | 12·9 | 1·23 | 0·098 | |
| I | 1·413 | 100·0 | 41·3 | 58·7 | 83·4 | 13·2 | 1·26 | 0·103 | |
| 3b | 1·415 | 98·4 | 40·8 | 57·1 | 80·7 | 12·5 | 1·16 | 0·093 | |
| 5b′ | 1·420 | 99·9 | 41·9 | 57·1 | 79·2 | 12·2 | 1·14 | 0·092 | |
| II | 1·428 | 102·0 | 43·6 | 58·4 | 78·0 | 12·6 | 1·20 | 0·097 | |
| 7 | 1·483 | 99·0 | 47·8 | 64·5 | 69·1 | 13·1 | 1·40 | 0·125 | |
| 8 | 1·590 | 99·0 | 58·4 | 71·7 | 49·9 | 12·3 | 1·50 | 0·152 | |
| 24 | 1·609 | 205·7 | 125·0 | 66·2 | 42·7 | 10·0 | 1·14 | 0·107 | |
| 32 | 1·612 | 191·6 | 117·2 | 73·2 | 46·4 | 12·2 | 1·53 | 0·159 | |
| 5a″ | 1·633 | 199·8 | 126·4 | 72·6 | 42·2 | 11·4 | 1·43 | 0·148 | |
| 5a′ | 1·635 | 199·8 | 126·7 | 72·0 | 41·6 | 11·2 | 1·39 | 0·143 | |
| 4a′ | 1·635 | 195·1 | 123·9 | 70·1 | 40·3 | 10·6 | 1·28 | 0·128 | |
| 21 | 1·640 | 205·7 | 131·5 | 74·2 | 41·9 | 11·7 | 1·51 | 0·159 | $Na$ : Bor = 1:2 (Boraxlösung) (32–26) |
| 4a″ | 1·645 | 195·1 | 125·7 | 71·1 | 39·3 | 10·7 | 1·32 | 0·133 | |
| 3a | 1·660 | 196·7 | 129·6 | 67·5 | 35·0 | 9·26 | 1·09 | 0·105 | |
| 31 | 1·664 | 191·6 | 127·0 | 63·6 | 32·4 | 8·17 | 0·91 | 0·082 | |
| 26 | 1·671 | 193·4 | 129·8 | 70·1 | 34·4 | 9·75 | 1·20 | 0·120 | |
| 9 | 1·680 | 99·0 | 67·4 | 80·8 | 37·9 | 12·6 | 1·79 | 0·207 | |
| 13 | 1·815 | 49·0 | 39·9 | 116·9 | 26·6 | 19·8 | 4·28 | 0·722 | |
| 11 | 1·833 | 196·1 | 163·3 | 90·7 | 18·2 | 11·5 | 1·94 | 0·256 | |
| [A, 4] | 1·910 | 69·2 | ($p'$ =) 62·9 | 92·8 | [9·3] | — | — | — | |
| 14 | 1·920 | 49·3 | 45·4 | 137·8 | 11·8 | 22·3 | 5·92 | 1·20 | |
| 36 | 2·186 | 199·2 | 236·5 | 208·8 | — | 29·8 | 13·9 | 4·48 | |
| [A, 2] | 2·70 | 130·8 | ($p'$ =) 122·0 | 176·0 | — | [12·7] | — | — | |
| 15 | 2·704 | 49·3 | 84·0 | 222·0 | — | 8·58 | 8·34 | 3·28 | |
| [A, 1] | 3·01 | 322·5 | ($p'$ =) 301·0 | 256·1 | — | [17·6] | 11·2 | — | |
| 18 | 3·122 | 196·0 | 416·3 | 300·3 | — | — | 15·6 | 7·2 | |
| 19 | 3·515 | 196·0 | 493·4 | 433·3 | — | — | 9·5 | 20·8 | |
| 16 | 3·660 | 49·3 | 131·0 | 419·9 | — | — | [22·2] | 15·6 | |
| [A, 3] | 3·80 | 319·4 | ($p'$ =) 298·0 | 309·6 | — | — | [23·3] | — | |
| [A, 5] | 3·98 | 148·6 | ($p'$ =) 137·5 | 289·3 | — | — | — | — | |
| [A, 6] | 4·85 | 56·9 | ($p'$ =) 46·3 | 225·3 | — | — | — | [32·1] | |

| Für 15° | | | | Konstanten | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $B:Na$ | $Na$ | $(n-1)p'$ | $b$ | Biborat | Triborat | Tetraborat | Pentaborat |
| 2·491 | 196·7 | 293·7 | 161 | — | 8·8 | 4·2 | 1·13 |

steigen. Der Abfall der Konstanten deutet auf die Tendenz, höhere Komplexe zu bilden, hin, das Ansteigen spricht für niedere Komplexe. In der Tat liegt die grösste Konstanz in der Mitte beim Tetraborat, so dass dieses vorzugsweise vorhanden sein dürfte. Indes liegt die Sache wohl so, dass mehrere Komplexe in Gleichgewicht nebeneinander bestehen. Dafür scheinen auch Auerbachs Messungen und Gefrierpunktsbestimmungen Kahlenbergs und Schreiners[1]) zu sprechen. Wahrscheinlich herrscht bis 0·1-norm. (soweit reichen nur Kahlenbergs und Schreiners Messungen) Biborat und in höhern Konzentrationen Triborat vor.

Solche komplizierten Verhältnisse für Polyborate in Lösung lässt auch die Betrachtung der künstlich dargestellten und natürlichen Borate voraussehen[2]).

Auch die Versuche Auerbachs (loc. cit. Tabelle 10), die wir mit den unserigen berechneten, fügen sich unsern Zahlen gut ein (siehe Tabelle 2 unter [*A*]).

Zur Übersicht sei noch eine Bilanz der Molekel- und Ionenarten in einer 0·05-, 0·1- und 0·2-norm. Boraxlösung für die Annahme von Bi- und Triborat aufgestellt (Versuche: 5$c'$, 6, 24, 12).

Tabelle 3.

Konzentrationen in Millimol/Liter.

| | für $p'$ = | Biborat | Triborat | Biborat | Triborat | Biborat | Triborat | | für $p'$ = | Biborat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $1\,Na:2\,B$ | $Na$ | 50·0 | | 99·0 | | 206 | | $1\,Na:2{\cdot}5\,B$ | $Na$ | 49·0 |
| | $b$ | 43·2 | 43·2[2] | 58·1 | 58·1[2] | 66·2 | 66·2[2] | | $b$ | 59·6 |
| | $b'$ | 44·0 | 47·0 | 58·8 | 78·9 | 80·7 | 143 | | $b'$ | 34·9 |
| | $p'$ | 6·0 | 3·0 | 40·2 | 20·1 | 125 | 62·5 | | $p'$ | 14·1 |

Die Tabelle 3 zeigt sehr anschaulich, wie sich in einer Boraxlösung, die wir konzentrieren, der Neutralteil $b$ dem durch starke Produktion von Polyborat entzieht und entsprechend langsamer anwächst. Auch Borsäurezusatz ändert an der Konzentration der freien Borsäure wenig, verursacht also nur gesteigerte Polyboratbildung.

Hiernach lassen sich die Verhältnisse folgendermassen formulieren:

---

[1]) Loc. cit. 553. [2]) Siehe bei Auerbach S. 374.

Die freie Borsäure in Boraxlösungen variiert innerhalb grösserer Konzentrationsintervalle (0·05—0·2) nur wenig und erreicht in den verdünnten Lösungen fast den der vollständigen Spaltung entsprechenden Betrag.

Bei Borsäurezusatz geht der Überschuss hauptsächlich in Komplexe ein, die anderseits bei Borsäureentziehung (Tabelle 2, Nr. 28, 34, 35) freie Borsäure nachbilden, so dass also auch diese beiden Eingriffe die Konzentration an freier Borsäure nur langsam variieren[1].

Temperaturkoeffizient: In einem Versuch (Tabelle 2, Anhang Seite 7) wurde schliesslich auch noch festgestellt, dass mit steigender Temperatur der Komplexzerfall stark anwächst (im Vergleich mit Versuch 36): danach ist die Polyboratbildung ein exothermer Vorgang.

## II. Amylalkohol, Wasser, Borsäure.

Im Verlauf der obigen Untersuchung hatten sich auffällige Löslichkeitsbeeinflussungen der Borsäure im Amylalkohol durch Wasser ergeben: versetzt man nämlich mit Borsäure gesättigten, absoluten Amylalkohol mit einem Tropfen Wasser, so scheidet sich sofort Borsäure in grösserm Masse aus, — sie ist in wässerigem Alkohol erheblich weniger löslich.

Rein qualitativ lassen sich diese Verhältnisse durch Annahme von Verbindungen des Lösungsmittels mit den gelösten Stoffen erklären, hier des Amylalkohols mit Wasser wie mit Borsäure. Auch diese beiden treten zu einer Verbindung zusammen; denn eine analoge Beeinflussung erfährt die Borsäure in einer wässerigen Lösung durch zugefügten Amylalkohol[2]) gemäss der Theorie[3]. Nach dem Nernstschen Verteilungssatz muss die Borsäure-Wasserverbindung auch im Amylalkohol existieren, doch nur in minimalem Betrage bei der geringen überhaupt gelösten Menge Wasser. Einer quantitativen Betrachtung wollen wir nur die amylalkoholische Schicht unterziehen und hierin nur Amyl-Wasserverbindung ($AW$) und Amyl-Borsäureverbindung ($AB$), also keine Borsäure-Wasser- oder eine ternäre Verbindung versuchsweise zugrunde legen:

Für beide Dissociationssysteme: $AW \rightleftarrows A + W$, $AB \rightleftarrows A + B$, wird die Annahme gemacht, dass der weitaus grösste Teil der gelösten Stoffe in die Verbindung eingetreten ist, dass man also ohne merkliche Fehler die Konzentration der Verbindung gleich der Gesamtkonzentra-

[1]) Vergl. dazu die Werte unter b., Tabelle 2.

[2]) Vergl. Löslichkeitstabelle 9 S. 530.

[3]) Rothmund und Wilsmore, Diese Zeitschr. **40,** 611 (1902).

tion unter Vernachlässigung der freien Komponenten setzen darf. Diese Annahme erscheint zulässig, da die gelösten Mengen im Verhältnis zum Lösungsmittel sehr klein sind.

Wir sind dann in der Lage, die in reinem, wassergesättigtem Amylalkohol und in borsäuregesättigtem, wässerigem Amylalkohol herrschenden chemischen Gleichgewichte zu berechnen.

Die Untersuchung des ersten Falles bildet einen Beitrag zur Alkoholhydratfrage, die hier zum ersten Male vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes behandelt werden soll.

### a. Amylalkoholhydrat.

In wassergesättigtem Amylalkohol haben wir das Gleichgewicht:

[freies Wasser] . [freier Amylalkohol] = $k$ [Amyl-Wasserverbindung]

$$1. \quad [W].[A] = k[AW].$$

Der freie Amylalkohol $[A]$ ist bei seiner überwiegenden Menge in erster Annäherung als konstant zu setzen; also:

$$2. \quad [W] = k'[AW],$$

$$\text{resp. } 2\text{a.} \quad [W]^n = k'[A_m W_n].$$

Die Konzentration $[W]$ an freiem Wasser ist an sich nicht festzustellen, da Polymerisationsprodukte neben den einfachen Molekeln $H_2O$ im Wasser auftreten, aber man kennt im Dampfdruck $p_0$ eine ihr proportionale Grösse [1]).

Gleichung 2a. lautet damit:

$$3. \quad \varkappa p_0^n = k'[A_m W_n]$$

($p_0$ = Partialdruck des Wassers bei Sättigung des Amylalkohols mit reinem $H_2O$, $\varkappa$ = konst.).

Den Dampfdruck und damit die aktive Masse des freien Wassers kann man nun dadurch variieren, dass man den Amylalkohol statt mit reinem Wasser mit Salzlösungen verschiedener Konzentration sättigt.

Die Dampfspannungsänderung gibt das van't Hoff-Raoultsche Gesetz aus den Gefrierpunktsdepressionen $\Delta$. Danach hat eine 1-norm. wässerige Lösung eine relative Dampfdruckerniedrigung von 1·8 %, da:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N} = 0{\cdot}018.$$

Da eine solche Lösung eine Gefrierpunktserniedigung von 1·85° besitzt, so ergibt sich für eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta$ eine relative Dampfdruckerniedrigung von $\frac{0{\cdot}018\,\Delta}{1{\cdot}85}$; um soviel geht also

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. **11, 345** (1893).

auch die aktive Masse des Wassers zurück, und zwar unabhängig von der Temperatur nach v. Babo[1]).

Für Sättigung des Amylalkohols mit Wasser aus einer Salzlösung, deren Gefrierpunktserniedrigung $\Delta$ ist, ist also das freie Wasser im Amylalkohol[2]):

$$[W] = \varkappa\left[1 - \frac{0{\cdot}018\,\Delta}{1{\cdot}85}\right].$$

Zur Anwendung von Gleichung (3) ist noch die Konzentration der Amylalkohol-Wasserverbindung in der Amylphase, d. h. nach unserer Annahme die Menge des vom Amylalkohol aus der Salzlösung aufgenommenen Wassers, festzustellen. Eine Methode bot sich in der Bestimmung der spezifischen Gewichte bekannter Mischungen. Mit einem verbesserten Ostwaldschen Pyknometer mit aufgeschliffenem Stopfen[3]) konnten diese ausserordentlich sicher (fünfte Stelle ca. $\pm 3$) festgestellt werden.

Tabelle 4 (Seite 523) enthält den Gehalt an Wasser (g/Lit.-Mischung) nebst den zugehörigen spezifischen Gewichten $^{25^0}/_{4^0}$. Über 50 Bestimmungen bildeten eine sichere Grundlage für die durch graphische Interpolation ausgeführten Wassergehaltsbestimmungen. Die entsprechende Kurve zeigt eine schwache Krümmung. Die Abweichungen von einer Geraden sind minimal. Für den extrapolierten Grenzwert höchster Sättigung (Nr. 54) beträgt der mögliche Fehler noch nicht 1 %, für mittlere Konzentrationen etwa 0·4 %.

Das spezifische Gewicht des absoluten Amylalkohols wurde aus mehrern Proben, die über verschiedenen Trockenmitteln ($CuSO_4$, $Na_2SO_4$, $KOH$ und $P_2O_5$) oder durch fraktionierte Destillation (Siedepunkt 131°) gereinigt waren, gewonnen. Eine gelegentliche Prüfung einer andern Flasche (ebenfalls von Kahlbaum bezogen) ergab als Siedepunkt des Amylalkohols 127° und als spezifisches Gewicht 0·80640 gegen 131° und 0·80676 aus dem von uns verwendeten (Gärungs)-Isoamylalkohol.

Die Versuche wurden nun in folgender Weise angestellt: In Stöpselflaschen (120 ccm) wurde Amylalkohol mit $NaCl$-Lösungen (in steigender Konzentration) bei 25° einen bis mehrere Tage geschüttelt. Das spezifische Gewicht der Amylalkoholschicht lieferte aus Tabelle 4 die Konzentration des Wassers und somit, gemäss unserer obigen Annahme, auch die des Alkoholhydrats.

Die wässerige Schicht wurde auf $NaCl$ titriert und die durch das Salz und den gelösten Alkohol bedingte Gefrierpunktserniedrigung ge-

[1]) Siehe z. B. Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) S. 147.

[2]) Salz wird nicht nachweisbar aufgenommen.

[3]) Vgl. Riedel, Diese Zeitschr. 56, 245 (1906).

Tabelle 4.

| Nr. | Amyl + Wasser $d^{25°}/_{4°}$ | g Wasser in 1 Liter Mischung | Nr. | Amyl + Wasser $d^{25°}/_{4°}$ | g Wasser in 1 Liter Mischung | Dasselbe Gemisch mit Borsäure gesättigt $d^{25°}/_{4°}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·80676 | 0·000 | 28. | 0·81407 | 31·892 | |
| 2. | 701 | 1·090 | 29. | 416 | 32·481 | 0·82229 |
| 3. | 717 | 2·005 | 30. | 451 | 34·085 | |
| 4. | 743 | 2·926 | 31. | 483 | 35·465 | 324 |
| 5. | 777 | 4·202 | 32. | 512 | 36·887 | |
| 6. | 794 | 5·024 | 33. | 520 | 37·339 | 321 |
| 7. | 807 | 5·590 | 34. | 634 | 42·479 | 392 |
| 8. | 823 | 6·243 | 35. | 664 | 43·722 | |
| 9. | 842 | 7·160 | 36. | 691 | 45·175 | 447 |
| 10. | 869 | 8·149 | 37. | 703 | 45·636 | 456 |
| 11. | 887 | 9·137 | 38. | 749 | 47·883 | 454 |
| 12. | 893 | 9·010 | 39. | 798 | 50·107 | |
| 13. | 914 | 9·903 | 40. | 826 | 51·461 | 527 |
| 14. | 940 | 10·890 | 41. | 848 | 52·043 | 585 |
| 15. | 947 | 11·412 | 42. | 947 | 56·937 | |
| 16. | 963 | 11·966 | 43. | 998 | 59·270 | 699 |
| 17. | 962 | 12·205 | 44. | 0·82081 | 63·179 | 739 |
| 18. | 992 | 13·219 | 45. | 090 | 63·820 | |
| 19. | 0·81003 | 13·776 | 46. | 107 | 64·254 | 779 |
| 20. | 001 | 14·110 | 47. | 153 | 66·403 | 701 |
| 21. | 028 | 14·877 | 48. | 161 | 66·624 | 870 |
| 22. | 050 | 16·056 | 49. | 182 | 68·253 | 856 |
| 23. | 056 | 16·050 | 50. | 205 | 69·211 | 884 |
| 24. | 061 | 16·358 | 51. | 221 | 69·932 | |
| 25. | 083 | 17·179 | 52. | 324 | 75·610 | 999 (?) |
| 26. | 096 | 18·290 | 53. | 345 | 75·612 | |
| 27. | 217 | 33·59 | 54 | 439 | 80·7 | |

Tabelle 5.
Gefrierpunktserniedrigungen.

| a. | | b. | | | c. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| norm. $NaCl$ | $\Delta$ | | Amyl[1]) + $n NaCl$ | $\Delta$ | | Amyl[1]) + $n NaCl$ + Borsäure[1]) | $\Delta$ |
| 0·954 | 3·38° | 1. | $n$ = 0·00 | 0·53[2]) | 1. | $n$ = 0·00 | 2·15° |
| 1·000 | 3·55 | 2. | 0·975 | 4·11 | 2. | 0·945 | 5·40 |
| 1·826 | 6·82 | 3. | 1·55 | 6·05 | 3. | 1·490 | 7·77 |
| 2·000 | 7·40 | 4. | 1·94 | 8·12 | 4. | 1·865 | 9·36 |
| 2·645 | 10·70 | 5. | 2·45 | 10·22 | 5. | 2·355 | 11·49 |
| 3·000 | 11·79 | 6. | 2·96 | 12·71 | 6. | 2·845 | 13·73 |
| | | 7. | 3·42 | 15·27 | 7. | 3·06 | 14·75 |
| | | 8. | 3·84 | 17·20 | 8. | 3·48 | 16·90 |
| | | 9. | 4·39 | 20·16 | 9. | 3·57 | 17·29 |
| | | | | | 10. | 4·01 | 19·58 |
| | | | | | 11. | 4·28 | 21·08 |

[1]) in Sättigungskonzentration bei 25°.

[2]) Dieser $\Delta$-Wert bezieht sich also auf Wasser, das bei 25° mit Amylalkohol gesättigt ist. Bei tiefern Temperaturen ist der Alkohol im Wasser löslicher, so dass beim Gefrierpunkt mit Amylalkohol gesättigtes Wasser $\Delta = 0·83°$ zeigt.

messen. Tabelle 5a enthält die $\Delta$-Werte für reine $NaCl$-Lösungen. Tabelle 5b die $\Delta$ für bei 25° amylgesättigte Lösungen. Diese Bestimmungen lieferten also die in Formel (3) einzusetzenden Werte der in der Amylalkoholphase vorhandenen aktiven Masse des Wassers.

Die Konzentration des freien Amylalkohols, die zunächst konstant gesetzt wurde, lässt sich genauer aus dem Gesamtamyl, vermindert um den gebundenen unter Berücksichtigung des Formeltypus der Verbindung berechnen. Es wurden also als aktive Masse die in Spalte 7 von Tabelle 6 enthaltenen Zahlen verwandt, vermindert um so viele Mole, als dem aufgenommenen Wasser (Spalte 5) äquivalent sind.

Die mit Hilfe dieser Daten, Tabelle 6, berechneten Konstanten zeigt Tabelle 6a. Für eine Verbindung von 1 Amyl + 3 Wasser ist die Konstanz befriedigend, so dass wir die Existenz dieser Verbindung annehmen dürfen.

Tabelle 6.

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuch Nr. | Wässerige Phase: Amylalkohol Sättigung (25°) + $n$ $NaCl$ | $1-\frac{0.018}{1.85}\Delta$ [1] | Amylalkoholphase, enthaltend in 1 Liter | | | | |
| | | | $D^{25^0}_{4^0}$ | $H_2O$ | | Amylalkohol | |
| | | | | g | Mol | g | Mol |
| | $n=$ | | | | | | |
| 1. | 0·00 | 0·995 | 0·82439 | 80·7 | 744 | 4·48 | 8·44 |
| 2. | 0·975 | 0·960 | 188 | 68·4 | 754 | 3·80 | 8·55 |
| 3. | 1·55 | 0·941 | 095 | 63·9 | 757 | 3·54 | 8·60 |
| 4. | 1·94 | 0·921 | 008 | 60·0 | 760 | 3·33 | 8·64 |
| 5. | 2·45 | 0·900 | 0·81933 | 56·3 | 763 | 3·12 | 8·66 |
| 6. | 2·96 | 0·876 | 860 | 53·0 | 766 | 2·94 | 8·70 |
| 7. | 3·42 | 0·852 | 790 | 49·8 | 768 | 2·76 | 8·72 |
| 8. | 3·84 | 0·833 | 729 | 46·9 | 770 | 2·60 | 8·75 |
| 9. | 4·39 | 0·804 | 669 | 44·1 | 773 | 2·45 | 8·77 |

Tabelle 6a.

$$\text{Konst.} = \left(1-\frac{0.018}{1.85}\Delta\right)^n : \left(\text{Gesamtamylalkohol} - \frac{1}{n}[AW_n]\right) / \text{Amyl-Wasser-Verbdg.}$$

| Nr. | $AW$ ($n=1$) | $AW_2$ ($n=2$) | $AW_3$ ($n=3$) | $AW_4$ ($n=4$) |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·88 | 1·38 | 1·52 | 1·60 |
| 2. | 1·20 | 1·61 | 1·70 | 1·69 |
| 3. | 1·34 | 1·71 | 1·75 | 1·71 |
| 4. | 1·47 | 1·77 | 1·77 | 1·69 |
| 5. | 1·60 | 1·84 | 1·79 | 1·66 |
| 6. | 1·72 | 1·89 | 1·77 | 1·60 |
| 7. | 1·83 | 1·93 | 1·74 | 1·53 |
| 8. | 1·97 | 1·99 | 1·75 | 1·50 |
| 9. | 2·06 | 1·99 | 1·69 | 1·39 |

[1]) Vergl. Tabelle 5b.

b. Amylalkohol-Borsäureverbindung.

Amylalkohol wurde mit Wasser, resp. $NaCl$-Lösungen und zugleich mit überschüssiger fester Borsäure bis zur Sättigung geschüttelt. Dann ist die aktive Masse der freien Borsäure konstant:

$$[B] = k, \text{ also auch nahezu } [A_o B_p] = k'.$$

Die aktive Masse ($A$) des Amylalkohols muss hier gleichzeitig das Alkoholhydrat- wie das Alkoholboratgleichgewicht erfüllen. Aus letzterm folgt $(A)^o =$ konst. $(A_o B_p)$, aus ersterm gemäss vorigem Abschnitt $(A) =$ konst. $(A W_3)$. Setzt man als aktive Masse des Amylalkohols alle Mole ein, die nicht als Hydrat und Borat vorhanden sind, so ist von seiner gesamten Molzahl pro 1 Mol gelösten $H_2O$ abzuziehen $^1/_3$ Mol, pro 1 Mol Borsäure $\frac{o}{p}$ Mol, die aktive Masse wäre also $(A) =$ (Gesamtalkohol $- \frac{1}{n} W - \frac{o}{p} B$).

Die Gleichgewichtsgleichung für das Amylalkoholhydrat ergibt dann:

$$\text{Konst.} = \frac{[A W_3] \cdot \left[\text{Gesamtalkohol} - {}^1/_3 (A W_3) - \frac{o}{p} (A_o B_p)\right]^{o-1}}{[W]^3 \cdot [A_o B_p]}.$$

Die aktive Masse ($W$) des Wassers wird hier noch durch die in der $NaCl$-Lösung befindliche Borsäure verringert. Da die Gefrierpunkte der wässerigen Schicht nicht direkt bestimmbar sind, weil ein Teil der bei 25° gelösten Borsäure beim Gefrieren ausfällt, so wurde $NaCl$- wie Borsäuregehalt[1]) titrimetrisch bestimmt und die Gefrierpunkte $\Delta$ (Tabelle 5c) berechnet, indem zu dem $\Delta$-Wert der betreffenden $NaCl$-Lösung, der aus Tabelle 5b interpoliert wurde, die Borsäurenormalität mal 1·85° addiert wurde. Dieses Rechnungsverfahren ist nur eine Annäherung, da in so konzentrierten Lösungen von $NaCl$ die Additivität der Depression von $NaCl + H_3BO_3$ nicht sicher steht.

Die Volumenkonzentration an Borsäure in der Amylphase wurde durch Titration mit $NaOH$ unter Mannitzusatz gefunden.

Zur Bestimmung der Amylwasserverbindung neben Borsäure, durch die natürlich eine Änderung des spezifischen Gewichtes eintritt, wurden die in Tabelle 4, letzte Spalte, angeführten Dichten ermittelt, indem die wässerigen Amylalkohole von Versuch Nr. 29, 31, 33, 34 usw. mit Borsäure bei 25° gesättigt wurden. Mit Hilfe dieser Werte von Tabelle 4 konnte somit durch Interpolation der $H_2O$-Gehalt des borsäuregesättigten Amylalkohols gewonnen werden.

---

[1]) mit Mannitzusatz.

Tabelle 7 enthält die so gewonnenen Daten.

Tabelle 7.

Sättigung an Borsäure 25°.

| Versuch-Nr. | Wässerige Phase | | | Amylalkoholphase | | | | | | Konst. für $A_2B$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $NaCl$ $n =$ | Boräure molar | $1 - \frac{0.018\,\Delta}{1.85}$ | Dichte 25° / 4° | 1 Liter enthält: | | | | | |
| | | | | | $H_2O$ g | Amyl-Alkohol g | $H_2O$ Mol | Amyl-Alkohol Mol | Borsäure Mol | |
| 1. | 0.00 | 0.880 | 0.984 | 0.8296 | 73.9 | 739 | 4.10 | 8.39 | 0.2640 | 35 |
| 2. | 0.945 | 66 | 44 | 77 | 64.0 | 747 | 3.55 | 8.49 | 0.2638 | 36 |
| 3. | 1.490 | 50 | 24 | 68 | 59.0 | 751 | 3.27 | 8.54 | 0.2689 | 36 |
| 4. | 1.865 | 44 | 09 | 59 | 54.6 | 754 | 3.03 | 8.56 | 0.2724 | 35 |
| 5. | 2.355 | 33 | 0.888 | 54 | 51.5 | 756 | 2.86 | 8.59 | 0.2850 | 34 |
| 6. | 2.845 | 27 | 66 | 47 | 47.1 | 760 | 2.62 | 8.62 | 0.2877 | 33 |
| 7. | 3.06 | 10 | 56 | 41 | 43.1 | 763 | 2.39 | 8.66 | 0.2891 | 32 |
| 8. | 3.48 | 10 | 35 | 40 | 41.9 | 764 | 2.32 | 8.69 | 0.3006 | 32 |
| 9. | 3.57 | 07 | 32 | 36 | 38.7 | 766 | 2.15 | 8.70 | 0.3066 | 30 |
| 10. | 4.01 | 01 | 09 | 33 | 35.9 | 768 | 1.99 | 8.72 | 0.3162 | 27 |
| 11. | 4.28 | 0.798 | 0.795 | 29 | 32.0 | 771 | 1.78 | 8.75 | 0.3210 | 28 |

Magnanini[1]) glaubte auf anderm Wege, auch mit dem Massenwirkungsgesetz, für Mannit und Borsäure in wässeriger Lösung eine Verbindung 1 Mannit + 3 Borsäure nachgewiesen zu haben[2]).

Nun sind es, wie man längst erkannt hat, die Hydroxylgruppen derartiger Alkohole, denen gegenüber die Borsäure eine starke Affinität äussert. In der Verbindung Magnaninis kommen 6 $(OH)$ auf 3 Borsäure. Dieses Verhältnis 2 : 1 drückt auch die Verbindung 2 Amyl. + 1 Borsäure aus. In der Tat erhält man damit gemäss der Formel Seite 525 (Tabelle 7) eine annähernde Konstante. Ihr Gang, der bei Zugrundelegung anderer Verbindungsformeln noch wesentlich stärker wird, könnte ganz wohl auf der Unsicherheit der Werte für die aktiven Massen oder der vielleicht nicht zu vernachlässigenden Variation des Mediums beruhen.

### III. Löslichkeit der Borsäure in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

Die bekannte Verbindungsfähigkeit von Borsäure mit mehrwertigen Alkoholen (Magnanini) und die vorstehend wahrscheinlich gemachte mit Amylalkohol legte es nahe, in analoger Weise wie vorstehend, auch andere Stoffe mit alkoholischen $OH$-Gruppen zu untersuchen. Es

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 58 (1890).

[2]) Vergl. dazu jedoch Abegg und Herz, Handbuch der anorg. Chemie III, S. 36.

wurde daher die Löslichkeit von Borsäure in wässerigen Lösungen solcher Stoffe und die spezifischen Gewichte dieser Lösungen bestimmt. Im folgenden seien die Resultate mitgeteilt (siehe Tabelle 8, Seite 528).

Die Zusammenstellung des Lösungsmittels erfolgte durch Wägung. — Die spezifischen Gewichte wurden mit der Mohrschen Wage, und für die zähflüssigern Lösungen mit der Pipette als Pyknometer bestimmt.

Die Titration der Borsäure erfolgte in üblicher Weise mit Mannit und einer ca. 1-norm. *NaOH*.

Für die zähflüssigen Lösungen wurde die Pipette auf Ausspülen geeicht.

Im Fall der Milchsäure (Tabelle 8, 1.) wurde die Borsäure als Differenz der Gesamtacidität und des Milchsäuretiters bestimmt (Titration mit Methylorange als Indikator, dann nach Mannitzusatz mit Phenolphtaleïn). Die Zahlen für die Milchsäure sind ziemlich unsicher und mögen nur zur ersten Orientierung dienen.

Sehr geringe Zusätze bewirken (siehe Tabelle 8), wie bei Dulcit ersichtlich und bei den einwertigen Alkoholen in viel grösserm Massstab der Fall, eine Löslichkeitsverminderung der Borsäure. Dieser Effekt wird bei steigender Konzentration des Zusatzes sehr schnell überdeckt von einer Löslichkeitserhöhung $\delta$, die, je grösser sie ist, umso schneller konstant pro Mol Zusatz wird, wie Spalte 4 zeigt, offenbar weil hier der Effekt der Löslichkeitserniedrigung viel kleiner ist. Die beiden sechswertigen Alkohole, Mannit und Dulcit, wirken fast gleich, indem pro Mol Zusatz ca. 0·14 Mole Borsäure oder 1 Mol Borsäure pro 7 Mole Zusatz in Lösung und chemische Bindung hineingezogen wird. Bei der starken Variation des Mediums erscheint eine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes nicht wohl zulässig. Die Proportionalität würde sonst auf die Existenz von Verbindungen deuten, die Molekeln von $n$ Molen Borsäure mit 1 Mol Zusatz darstellen.

Bei den Dichten (Spalte 5 und 6) ist auffällig, dass (Spalte 7) die Differenz zwischen borsäurefreier und -gesättigter Lösung trotz der sehr variierenden Mengen Gesamtborsäure fast gleich ist. Es könnte danach fast scheinen, als wenn die chemisch gebundene Borsäure keine Volumenänderung bewirkt, sondern diese lediglich von der überall im gleichen Betrage vorhandenen freien Borsäure herrührte.

Besonderes Interesse besitzt die Reihe der homologen Alkohole.

Die einwertigen homologen Alkohole zeigen, wie sich aus den Kurven und Tabelle 9 ergibt (vom Methylalkohol abgesehen), ein stark ausgeprägtes Minimum, das beim Fortschreiten in der homologen Reihe

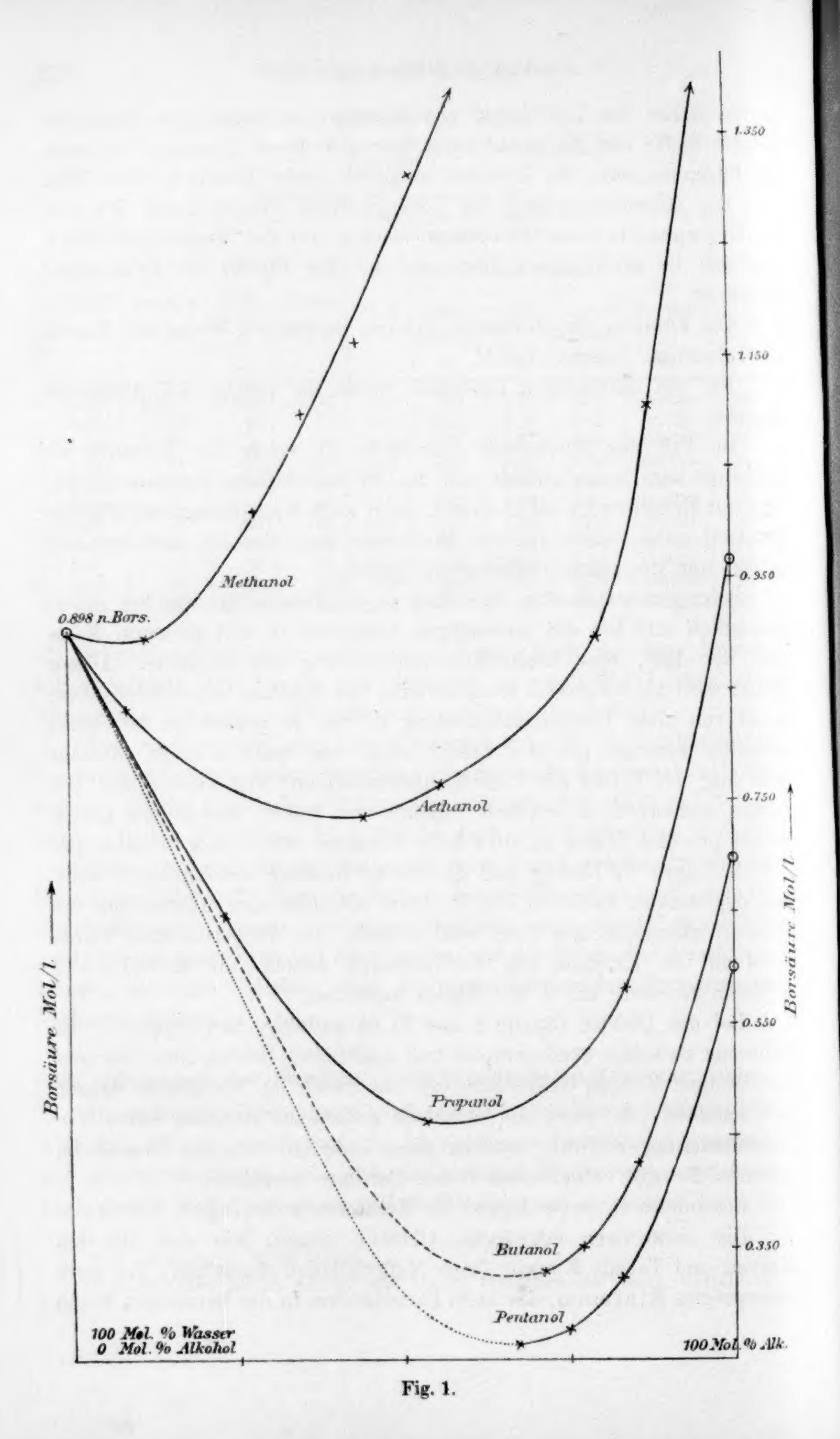

1.350
1.150
0.950
0.750
0.550
0.350
Methanol
Aethanol
Propanol
Butanol
Pentanol
0.898 n. Bors.
Borsäure Mol/l
Borsäure Mol/l
100 Mol. % Wasser
0 Mol. % Alkohol
100 Mol. % Alk.

Fig. 1.

Tabelle 8.

**Löslichkeit der Borsäure für 25° in Mischungen hydroxylierter Verbindungen mit Wasser (Hydroxylverbindung ansteigend in Mol-%).**

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Zusatz Mol-% | Gesamt-borsäure Mol/Liter Lösung | Löslichkeits-zunahme $\delta$ gegen Wasser. Borsäure. Mol/Liter Lösung | 100 $x$ $\delta$ : Mol Zusatz | Reines Gemisch $d_1$ $^{25}/_4$ | Borsäure-gesättigtes Gemisch $d_2$ $^{25}/_4$ | $100(d_2 - d_1)$ |
| 1. Milchsäure | 2·321 | 1·07 | 0·172 | 7·4 | 1·0252 | 1·0444 | 1·92 |
| | 6·819 | 1·61 | 0·712 | 10·4 | 1·0722 | 1·0986 | 2·64 |
| | 18·77 | 1·86 | 0·962 | 5·1 | 1·1405 | 1·1635 | 2·30 |
| | 36·33 | 2·08 | 1·182 | 3·3 | 1·2023 | 1·2254 | 2·31 |
| 2. Glycerin [1] | 24·64 | 1·208 | 0·310 | 1·3 | 1·1574 | 1·1707 | 1·33 |
| | 46·75 | 2·132 | 1·234 | 2·6 | — | 1·2260 | — |
| | 67·71 | 2·96 | 2·062 | 3·1 | 1·2370 | 1·2526 | 1·56 |
| | 90·58 | 3·78 | 2·882 | 3·2 | 1·2531 | 1·2710 | 1·79 |
| 3. Mannit | 0·790 | 1·007 | 0·109 | 14 | — | 1·0425 | — |
| | 0·810 | 1·015 | 0·117 | 14 | 1·0244 | 1·0433 | 1·89 |
| | 0·945 | 1·029 | 0·131 | 14 | 1·0288 | — | — |
| | 1·585 | 1·136 | 0·238 | 15 | 1·0475 | — | — |
| 4. Dulcit | 0·065 | 0·8876 | — 0·010 | — | 0·9995 | 1·0686 | 1·91 |
| | 0·130 | 0·9078 | + 0·009 | — | 1·0018 | 1·0212 | 1·94 |
| | 0·260 | 0·9360 | + 0·038 | 14·6 | 1·0060 | 1·0260 | 2·00 |
| Reines Wasser | 0·00 | 0·898 | 0 | — | 0·9973 | 1·0168 | 1·95 |

nach den höhern Alkoholkonzentrationen rückt: d. h. die Löslichkeitsbeeinflussung des Alkohols durch Wasser ist in diesen Fällen stärker als die umgekehrte.

Um die Kurven und Verhältnisse für die verschiedenen Alkohole vergleichbar zu machen, wurden die beobachteten Lösungsvermögen der Mischungen für Borsäure mit den fiktiven Werten verglichen, die man additiv berechnet, indem man jeder Mischungskomponente ihr Lösungsvermögen im reinen Zustand zuerteilt[2]. Die Quotienten der beobachteten und fiktiven Werte sind durch die Kurven von Fig. 2 dargestellt. Sie zeigen, dass auch so die verschiedenen Alkohole keine relativ gleiche Wirkung haben. Das Minimum scheint auch hier mit wachsendem $C$-Gehalt des Alkohols nach höhern Konzentrationen des Alkohols vorzu-

[1] Das Glycerin, wie auch die andern Präparate, als rein von Kahlbaum bezogen, war nur unbedeutend sauer, was vernachlässigt wurde; es enthielt 2% Wasser.

[2] Als Berechnungsbeispiel sei aus Tabelle 9 angeführt, 52·31 Mol-% Methylalkohol. Sein fiktives Lösungsvermögen für Borsäure wäre $\frac{52\cdot31}{100} \cdot 2\cdot9 + \frac{47\cdot69}{100} \cdot 0\cdot898$ = 1·95, gefunden ist 1·307. Das Verhältnis beider, 0·67, ist der in Fig. 2 eingetragene Punkt der Methylalkoholkurve.

rücken. Der Gang der Kurven lässt sich molekulartheoretisch so interpretieren, dass die Alkohole (und zwar je *C*-ärmer, um so stärker) Wasser an sich binden und dadurch Borsäure aus ihrer Wasserbindung herausdrängen, bei steigender Konzentration aber diesen Einfluss dadurch rückgängig machen, dass Borsäurealkoholate (wieder je *C*-ärmer, um so stärker) entstehen. Qualitativ liegen die Verhältnisse gemäss den Affinitäten der drei Komponenten ganz analog, wie von Abegg und Mc Lauchlan[1]) erörtert.

Tabelle 9.

**Löslichkeit der Borsäure in (homologen einwertigen) Alkoholwassergemischen.** (Alkohol in Mol% ansteigend) für 25°.

| | Mol-% | Borsäure Mol/l Lösung | rein. Gemisch $d_1$ $^{25}/_4$ | Bors.-gesätt. Gemisch $d_2$ $^{25}/_4$ | $d_1$ $^{15}/_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Reines Wasser | 0·00 | 0·898 | 0·9973 | 1·0168 | 0·9991 |
| Methylalkohol | 11·74 | 0·895 | | | 0·9691 |
| | 28·64 | 1·012 | | | 0·9340 |
| | 36·02 | 1·098 | | | 0·9185 |
| | 43·95 | 1·161 | | | 0·9019 |
| | 52·31 | 1·307 | | | 0·8842 |
| | 100·0 | 2·900 | 0·7924 | 0·8904 | 0·7960 |
| Äthylalkohol | 8·996 | 0·829 | | | 0·9714 |
| | 22·28 | 0·800 | | | 0·9350 |
| | 44·46 | 0·729 | | | 0·8789 |
| | 55·62 | 0·700 | | | 0·8576 |
| | 79·89 | 0·893 | | | 0·8198 |
| | 88·10 | 1·105 | | | 0·8089 |
| | 99·26 | 1·527 | 0·7860 | 0·8353 | 0·7947 |
| *n*-Propylalkohol | 23·66 | 0·6437 | 0·9043 | 0·9193 | |
| | 53·63 | 0·4569 | 0·8231 | 0·8570 | |
| | 83·65 | 0·5776 | 0·8133 | 0·8466 | |
| | 100·0 | 0·961 | 0·8010 | 0·8297 | |
| *i*-Butylalkohol | 0·70 | 0·884 | 0·9923 | 1·0124 | Borsäure-Verteilungs-Koeffizient = 2·74 |
| | 2·15 | 0·857 | 0·9853 | 0·0038 | |
| | 2·18 | 0·857 | 0·9855 | 0·0046 | |
| | 71·4 | 0·3230 | 0·8173 | 0·8351 | |
| | 77·1 | 0·3470 | 0·8133 | 0·8220 | |
| | 85·6 | 0·4212 | 0·8081 | 0·8195 | |
| | 100·0 | 0·6927 | 0·7984 | 0·8172 | |
| *i*-Amylalkohol | 0·448 | 0·883 | 0·9943 | 1·0132 | Borsäure-Verteilungskoeffizient = 3·35 |
| | 0·520 | 0·880 | 0·9936 | 1·0125 | |
| | 0·525[2]) | 0·880 | 0·9931 | 1·0123 | |
| | 67·26 [3]) | 0·2584 | 0·8232 | 0·829 | |
| | 75·54 | 0·2722 | 0·8183 | 0·8253 | |
| | 83·40 | 0·3190 | 0·8142 | 0·8223 | |
| | 100·0 | 0·5703 | 0·8068 | 0·8220 | |

Für Amylalkohol und Wasser wurde die wechselseitige Löslichkeit

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 626 ff. (1903). [2]) Wasser an Amylalkohol gesättigt.
[3]) Amylalkohol an Wasser gesättigt.

genau bestimmt (siehe Tabelle 9) und auch die Kontraktion neu festgestellt, da die Literaturangaben hierüber nicht richtig sind[1]).

1000 ccm Wasser + 31·96 ccm Amylalkohol (25°) geben 1030·0 ccm; beim Mischen findet also eine Kontraktion von 0·2 % statt.

1000 ccm Amyl + 87·8 ccm Wasser (25°) geben 1085 ccm Mischung, das ist eine Kontraktion von 0·3 %.

Der Isobutylalkohol ist bei 55 Mol-% wassergesättigt, Wasser nimmt ihn zu 2·3 Mol-% auf.

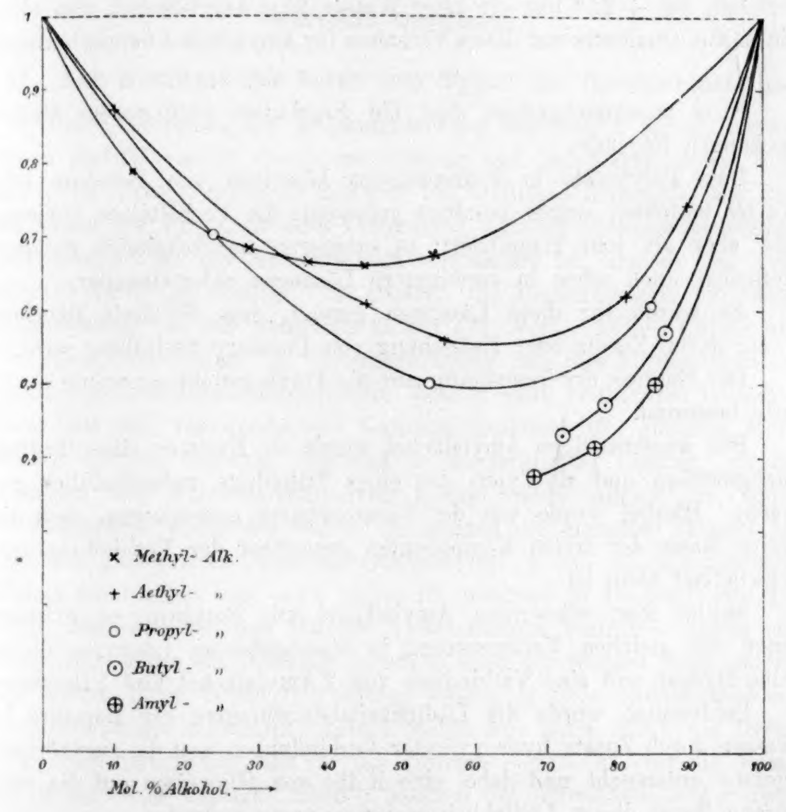



Fig. 2.

Zum Schluss sei noch der Löslichkeitsverhältnisse von Alkoholen (auch Äther) und Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gedacht. Was an anderer Stelle für Amyl- und Butylalkohol mitgeteilt wurde[2]), lässt sich auch am Propylalkohol zeigen, den man durch Salz-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31, 2671.**

[2]) R. Abegg und P. Mueller, Z. f. Elektroch. **11,** 1 (1905).

zusatz zur Bildung zweier Phasen veranlasst: folgendes Schema fasst die Erscheinungen qualitativ zusammen:

| | Propylalkohol | + Wasser (bei 25°) |
|---|---|---|
| Abkühlung: | Trübung | Aufhellung |
| Erwärmung: | Aufhellung | Trübung |

Die Abnahme der Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur wurde für den Amylalkohol quantitativ bestimmt: bei — 0·83° löst ein Liter Wasser 40 g Amylalkohol (aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet), bei + 25° löst ein Liter Wasser 25 g Amylalkohol, also bloss die Hälfte. Qualitativ war dieses Verhalten für Amylalkohol bereits bekannt.

---

Kurz zusammengefasst sind die Ergebnisse vorliegender Untersuchungen folgende:

Dass Polyborate in konzentrierten Lösungen von Borsäure und *NaOH* bestehen, wurde bestätigt gefunden; die Verhältnisse erwiesen sich aber als sehr kompliziert; es existieren wahrscheinlich mehrere Komplexe auch schon in verdünntern Lösungen nebeneinander.

Es wurde für diese Lösungen gezeigt, dass die freie Borsäure wenig durch Zusatz oder Entziehung von Borsäure beeinflusst wird.

Der Einfluss der Temperatur auf die Polyboratbildung wurde qualitativ bestimmt.

Für wasserhaltigen Amylalkohol wurde die Existenz eines Hydrats nachgewiesen und als Typus der eines Trihydrats wahrscheinlich gemacht. Hierbei wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass die aktive Masse der freien Komponenten gegenüber der Verbindung verschwindend klein ist.

Sättigt man wässerigen Amylalkohol mit Borsäure, so existiert unter der gleichen Voraussetzung in wasserreichern Lösungen dieses selbe Hydrat und eine Verbindung von 2 Amylalkohol und 1 Borsäure.

Schliesslich wurde die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure in Wasser durch Zusatz hydroxylierter Verbindungen und die zugehörigen Dichten untersucht und dabei eine Reihe von Hinweisen auf die chemische Natur dieser Löslichkeitsbeeinflussungen gefunden.

Die Löslichkeitskurven für die Mischungen mit den homologen Alkoholen zeigen sämtlich ein Minimum, dessen Lage in der Reihe dieser Alkohole gesetzmässig variiert.

Die Temperaturkoeffizienten der gegenseitigen Löslichkeit bei den mit Wasser unvollständig mischbaren Alkoholen sind für die beiden Phasen von entgegengesetztem Sinne.

---

# Über Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung.

Von

Hermann Grossmann.

## II. Zur Kenntnis der Salze vom Typus des Brechweinsteins.

Die Bestimmung der Molekulardrehung von Salzen optisch aktiver Basen und Säuren in verdünnter Lösung und bei verschiedener Konzentration bietet ein ebenso sicheres wie einfaches Hilfsmittel zur Entscheidung der Frage, ob eine Verbindung normale Dissociation erleidet und demnach als ein einfaches Salz aufzufassen ist, oder ob eine komplexe Verbindung vorliegt. So ergaben die Bestimmungen der Molekulardrehung bei den neutralen Salzen der Wein-, Äpfel-, China- und Bromkampfersulfosäure in Übereinstimmung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie, dass in stark verdünnten Lösungen Salze mit den verschiedensten Kationen praktisch die gleichen Molekulardrehungen besässen, während in konzentrierter Lösung, wo das Bestehen von Molekularkomplexen höchst wahrscheinlich ist, starke Abweichungen vorhanden waren. So zeigten die normalen Tartrate ein mittleres molekulares Drehungsvermögen von $+59-63$, die neutralen Malate ein solches von $-14$ bis $-18$, während in konzentrierter Lösung, besonders bei den Malaten Abweichungen auftraten, indem einzelne Salze sogar ein Drehungsvermögen nach der rechten Seite zeigten. Die sauren Salze beider Oxysäuren, welche ja ganz andere Dissociationsverhältnisse aufweisen, unterscheiden sich auch durch die Grösse der Molekulardrehung, die für die Tartrate $+41-43$, für die Malate $-10$ bis $-12$ beträgt. Ebenso besitzen die schwachen, wenig dissociierten freien Säuren ein erheblich geringeres Drehungsvermögen, welches von der Konzentration sehr stark abhängig ist. Dass stark dissociierte Säuren, wie z. B. die Bromkampfersulfosäure von Walden[1]), sich durchaus wie die neutralen Salze verhalten, zeigt die Bestimmung des molekularen Drehungsvermögens. Ebenfalls durchaus verschieden von den einfachen Salzen der Weinsäure verhalten sich die lange be-

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 196 (1894).

kannten Boryl-, Arsenyl- und Antimonyltartrate. Ihr bedeutend höheres molekulares Drehungsvermögen lieferte besonders Frankland[1]) eine Handhabe gegen die Dissociationstheorie. Hädrich[2]) konnte jedoch nachweisen, dass es sich bei diesen Salzen garnicht um einfache Verbindungen der Weinsäure handele, sondern um komplexe Bor-, Arsen- und Antimontartrate vom Typus $ROC_4H_4O_6M$[3]). Da das Drehungsvermögen in stark dissociierten Lösungen im wesentlichen von dem aktiven Ion abhängig ist, so ist verständlich, weshalb diese komplexen Ionen sich anders verhalten als die einfachen Tartrationen. Hädrich konnte ferner zeigen, dass diese Salze mit steigender Verdünnung starke Hydrolyse erlitten, wie sich auch aus dem elektrischen Leitvermögen ergab, wodurch die mit der Verdünnung beobachtete starke Abnahme der Drehung ihre Erklärung fand. Diese Abnahme führte bei den Boryl- und Arsenyltartraten fast bis auf den normalen Endwert zurück. Der Brechweinstein dagegen, dessen Molekulardrehung etwa das 22fache der neutralen Tartrate ausmacht, zeigte, trotzdem auch hier Hydrolyse nachgewiesen werden konnte, bei steigender Verdünnung kaum eine nennenswerte Depression.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse von Hädrich an den Boryl- und Arsenyltartraten, bei 25° gemessen, mit den Messungen von Wienecke[4]) zeigt das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen, welche auf analoge Weise aus Bitartraten und den sauren Oxyden, $R_2O_3$, entstehen[5]).

| 1 g-Mol in Liter Wasser gelöst | $K(BO)C_4H_4O_6$ | $NaAsOC_4H_4O_6$ $[M]_D^{25}$ | $K(SbO)C_4H_4O_6$ |
|---|---|---|---|
| 2 | 134 | 224 | — |
| 4 | 121 | 185 | 466·5 |
| 8 | 106 | 131 | 465 |
| 16 | 88 | 79 | 463 |
| 32 | 74 | 63 | — |

Am beständigsten erscheint nach dieser Tabelle der Antimonbrechweinstein, dann folgt das Boryltartrat und zuletzt die Arsenylverbin-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 296 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 494 (1893).

[3]) Wo $R = Sb, As, B$ ist und $M$ ein einwertiges elektropositives Element bedeutet.

[4]) Inaug.-Dissert. Münster 1905, S. 41—42.

[5]) Die in das Werk von Landolt: „Das optische Drehungsvermögen" übergegangenen Werte von Hädrich für die Molekulardrehungen des Brechweinsteins sind falsch berechnet worden. Vergl. auch $[M]_D$ bei Landolt, Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1078 (1873).

dung, für welche bereits in $^1/_{32}$-norm. Lösung der Endwert für die neutralen Tartrate erreicht ist.

Alle Salze dieses Typus sind also stärker rechtsdrehend als die neutralen Tartrate. Der Fall der Drehungsverminderung und Drehungsumkehrung ist erst bei einem einzigen Salz der Weinsäure, dem Ammoniumtitantartrat, beobachtet worden[1]). Überhaupt tritt die Umkehrung der Drehungsrichtung bei der Weinsäure viel seltener auf, als bei der Äpfelsäure. Dass unter Umständen anomaler Dissociationsverhältnisse auch Linksdrehung der Rechtsweinsäure auftreten kann, hat zuerst Thomsen[2]) gezeigt, welcher in stark alkalischer Lösung, in welcher auf 1 Molekül Weinsäure bis 40 Moleküle Natriumhydroxyd kamen, Linksdrehung beobachtete, sofern die Konzentration der Weinsäure nicht zu gering, d. h. nicht unter 3 % war. Ob in derartigen Lösungen ein tetrabasisches Tartrat, $Na_4C_4H_2O_6$, in dem auch die Hydroxylwasserstoffe durch Natrium ersetzt sind, vorhanden ist, oder ob in dieser stark alkalischen Lösung das zweibasische Salz $Na_2C_4H_4O_6$ ganz andere Dissociationsverhältnisse aufweist, ist zurzeit noch unentschieden.

Bei der Äpfelsäure und ihren Salzen tritt Drehungsumkehrung nach rechts ein, wie bereits erwähnt, da die Säure und einige Salze in konzentrierter Lösung rechts-, in verdünnter Lösung linksdrehend auftreten. Säuren und Alkalien wirken im gleichen Sinne, indem sie die Links- in Rechtsdrehung überführen.

Komplexe Verbindungen der Äpfelsäure sind verhältnismässig weniger bekannt als bei der Weinsäure. Man kennt folgende Gruppen: Die Alkaliberylliummalate[3]), die Uranylmalate[4]), die Thoriummalate[5]) und endlich die bisher nur in Lösung bekannten Zirkoniummalate[6]). Besonders interessant aber ist die Gruppe der komplexen Malate des Wolframs und Molybdäns, welche besonders häufig die Erscheinung der Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung zeigt. (Über diese Verbindungen vergleiche die erste Abhandlung.)

Die Erscheinung der Drehungsumkehrung, welche ich kürzlich bei der Untersuchung der optischen Einwirkung von Blei-, Wismut- und Uransalzen auf optisch-aktive Verbindungen, wie die Zucker, Poly-

---

[1]) Grossmann, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1718 (1905).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **35**, 147 (1887). — Vgl. auch Winther, Diese Zeitschr. **56**, 465 (1906).

[3]) Rosenheim und Itzig, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3424 (1899).

[4]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2889 (1897) und Itzig, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3822 (1901).

[5]) Rosenheim und Davidson, Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 446 (1903).

[6]) Rimbach und Schneider, Diese Zeitschr. **44**, 482 (1903).

alkohole und Oxysäuren beobachtete[1]), und welche bei der Weinsäure im Falle des Wismuts zu sehr stark linksdrehenden Komplexverbindungen in saurer Lösung geführt hatte, veranlasste mich, noch einmal die Untersuchung der Salze des Antimons und Arsens zu unternehmen, um nachzuweisen, ob die Erscheinung der Drehungsumkehrung dieser Gruppe des periodischen Systems eigentümlich wäre, denn auch die Tendenz zur Komplexbildung, welche sich bei der Weinsäure meist durch Drehungssteigerung bemerkbar macht, ist in manchen Gruppen des periodischen Systems besonders stark ausgebildet, wie die folgende, auf Grund der heutigen Kenntnisse erweiterte Übersichtstabelle Waldens[2]) zeigt.

| II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|
| *Be* | *Bo* | *Ti* | *As* | *Mo* |
| | *Al* | *Zr* | *Sb* | *W* |
| | | *Sn* | *Bi* | *Ur* |
| | | *Pb* | | |
| | | *Th* | | |

Alle diese Metalle zeigen in ihren Oxyden gewisse mehr oder weniger stark ausgeprägte saure Eigenschaften.

Die Untersuchung erstreckte sich im vorliegenden Falle auf die Salze vom Typus des Brechweinsteins, weshalb das zu einer andern Gruppe gehörige Bor mit in den Kreis der Untersuchungen eingezogen wurde. Das Verhalten derselben gegen die Einwirkung von Alkalien und Säuren wurde eingehend studiert, um auf diesem Wege Einblick in die Beständigkeit der Komplexe zu gewinnen. Ferner wurden die zum Teil sehr wenig beständigen freien Komplexsäuren, welche diesen Salzen zugrunde liegen, berücksichtigt.

Im Anschluss an die Verbindungen der Weinsäure wurde nach der gleichen Untersuchungsmethode die Tendenz der Äpfelsäure in bezug auf ihre Fähigkeit zur Komplexbildung mit den sauren Oxyden vom Typus $R_2O_3$ untersucht, so dass das Studium dieser Verbindungen einen weitern Beitrag zur Verwertung der optischen Untersuchungsmethode für die Kenntnis komplizierterer chemischer Gleichgewichte bedeutet.

## Experimenteller Teil.

Das Verhalten der Antimonlösungen, welche bei Zusatz von Weinsäure oder weinsauren Salzen gegen die Fällung durch Wasser geschützt

[1]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie **55**, 946 und 1058 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 361 (1905). — Nach unsern Untersuchungen [H. Grossmann, Zeitschr. f. Zuckerindustrie **56**, 1024 (1906)] wirkt auch das zweiwertige Kupfer drehungssteigernd und drehungsumkehrend.

werden, findet in der analytischen Chemie schon seit langer Zeit Anwendung. Dieses abweichende Verhalten beruht auf der Bildung komplexer Verbindungen, von denen im folgenden der Brechweinstein und die sog. Antimontriweinsäure behandelt werden sollen. Beide Verbindungen reagieren gegen Wasser stark sauer. Über die Konstitution des Brechweinsteins gehen die Ansichten auch heute noch stark auseinander. Clarke und Stallo[1]) fassen die Verbindung als:

$$\begin{array}{l} Sb = C_4H_4O_6 \\ | \\ O.K \end{array},$$

Clarke und Evans[2]) als:

$$\begin{array}{l} Sb - C_4H_4O_6H \\ O\langle\rangle O \\ Sb - C_4H_4O_6H \end{array},$$

also als Doppelmolekül auf, wofür auch die Molekulargewichtsbestimmungen von Kahlenberg[3]) sprechen, während Henderson, Orr und Whitehead[4]) annehmen, dass der Rest $SbO$ ein alkoholisches Wasserstoffatom ersetze, was auch von Baudran[5]) behauptet wird. Wie man sich aber auch zu dieser noch heute strittigen Frage, ob der Antimonylrest Carboxyl- oder Hydroxylwasserstoff ersetze, stellen mag, das eine scheint sicher, dass nämlich die Konzentration freier Antimonionen beim Brechweinstein und der Antimontriweinsäure nur sehr gering ist.

Über das Verhalten einer Brechweinsteinlösung sei folgendes bemerkt, was zum Teil schon früher bekannt gewesen ist. Die Nichtfällbarkeit des Antimons durch chemische Agenzien wird durchaus nicht so vollkommen aufgehoben, wie man es nach der sehr verbreiteten, aber irrtümlichen Annahme, als wenn organische Säuren, wie Weinsäure, fast alle Reaktionen maskierten, glauben sollte[6]).

Setzt man nämlich verdünnte Salzsäure zu der Lösung des Brechweinsteins, so fällt Oxychlorid aus, welches sich im Überschuss der Säure allerdings wieder löst; verdünnt man hierauf die klare Lösung mit reinem Wasser, so scheidet sich trotz der Gegenwart der freien Weinsäure unlösliches basisches Chlorid ab. Es bedarf grösserer Mengen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1788 (1880).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2386 (1883).

[3]) Diese Zeitschr. **17**, 604 (1895).

[4]) Journ. Chem. Soc. **75**, 545 (1899).

[5]) Ann. Chim. Phys. (7) **19**, 536 (1900).

[6]) Vergl. auch Grothe, Journ. f. prakt. Chemie **92**, 172 (1864).

freier Salzsäure, um für die polarimetrischen Beobachtungen verwendbare Lösungen darzustellen. Unter diesen Umständen wird der Antimonylweinsäurekomplex vollkommen aufgespalten, wie folgende Beobachtung zeigt. Eine Lösung von 2 ccm $^1/_4$-norm. Brechweinsteinlösung wurde mit 7·5 ccm 10·653$^0/_0$iger Salzsäure und Wasser auf 20 ccm aufgefüllt und im 2 dcm Rohr bei 18° polarisiert. Es ergab sich für $C$: 0·375 g $C_4H_6O_5$ $\alpha_D = +0{\cdot}10°$, woraus sich $[\alpha]_D = +13{\cdot}5$ ergibt. Es wird also der Brechweinstein durch überschüssige Salzsäure in $KCl$, $SbCl_3$ und $C_4H_6O_6$ gespalten, und die Drehung der freien Weinsäure durch den Überschuss an Salzsäure noch etwas herabgedrückt.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied sich unlösliches schwefelsäurehaltiges Hydroxyd ab, welches im Überschuss der Säure unlöslich war. Schwache Säuren, wie Essigsäure und auch Oxalsäure, gaben keinen Niederschlag, die Drehung war nur etwas geringer geworden, und zwar war die Depression am geringsten bei der schwachen Essigsäure. Diese Tatsache spricht für eine gewisse, wenn auch nicht sehr grosse Stabilität der Antimonylweinsäure, $H(SbO)C_4H_4O_6$, die Clarke und Stallo aus dem Baryumbrechweinstein durch Zusatz äquivalenter Mengen Schwefelsäure in Lösung erhalten haben, und deren Existenz auch in der Lösung des Brechweinsteins, welche mit schwachen Säuren versetzt wird, höchst wahrscheinlich ist. Da derartige schwache Säuren der Hydrolyse viel stärker unterliegen als ihre Salze, wie später an der Arsenyl- und Borylweinsäure gezeigt werden wird, so ist die durch den Zusatz der inaktiven Säure verursachte Depression leicht verständlich. Auch gegen stärkere Hydroxylionenkonzentration ist der Brechweinstein sehr empfindlich. Während die Fällung einer sehr stark verdünnten Lösung durch Ammoniak nur sehr schwach ist, wobei zuerst eine bläulich gefärbte, opalisierende Lösung entsteht, welche sich nach einiger Zeit unter fast vollständiger Abscheidung von Antimonhydroxyd trübt, ist Ammoniumcarbonat als Fällungsmittel ganz unwirksam. Auch Natriumbicarbonat lässt die Lösung zuerst unverändert, nach mehrern Stunden trüben sich jedoch solche Lösungen langsam und werden unvollständig gefällt. Natriumcarbonat fällt jedoch entsprechend der viel stärkern $OH'$-Konzentration natürlich viel schneller, immerhin lassen sich noch Lösungen, welche auf 1 Mol. Brechweinstein bis 0·75 Mol. Natriumcarbonat enthalten, polarisieren. Diese Lösungen trüben sich aber nach wenigen Minuten. Überschüssiges Carbonat wirkt auf den gebildeten Niederschlag nur wenig lösend ein. Alkalihydroxyd fällt Antimonhydroxyd aus, welches aber in geringem Überschuss des Fällungsmittels löslich ist. Derartige Lösungen trüben sich

nicht beim Stehen. Alle Reaktionen werden durch Zusatz von viel überschüssiger Weinsäure zu Brechweinsäure modifiziert, indem es dann in keinem Falle, weder mit Säuren, noch mit Alkalien, zur Bildung von Niederschlägen kommt. Im Überschuss verhindert also die Weinsäure tatsächlich alle Ionenreaktionen des Antimons mit Ausnahme der Fällung durch Schwefelwasserstoff. In den folgenden Tabellen I A bis D ist das Verhalten einer Brechweinsteinlösung bei steigender Verdünnung und bei Gegenwart von $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$, $NaOH$ behandelt. Zur Beobachtung diente mir ein vorzüglicher Landoltscher Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld. Zur Beleuchtung desselben wurde eine Auerlampe verwandt und das Licht durch eine 1·5 cm dicke Schicht einer 6%igen Kaliumbichromatlösung filtriert. Die Verdünnungen wurden stets mit Hilfe eines 20 ccm-Kölbchens ausgeführt. Temperatur und Länge der Beobachtungsröhre sind in jedem einzelnen Falle angegeben. Die spezifische Drehung wurde stets auf Weinsäure, $C_4H_6O_6$, berechnet.

I. A.

$^1/_4$-norm. $K(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$.

$L = 2$ dcm $T = 20°$

| $V$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|
| $^1/_8$ -norm. | + 5·87° | + 313·2 | + 469·8 |
| $^1/_{16}$-norm. | 2·92 | 311·5 | 467·2 |
| $^1/_{32}$-norm. | 1·45 | 309·2 | 464·0 |
| $^1/_{64}$-norm. | 0·72 | 307·2 | 460·8 |

Mit steigender Verdünnung nimmt also, wie auch andere Beobachter gefunden haben, die Drehung nur sehr wenig ab. Die einzelnen Beobachter differieren in ihren Angaben über die Drehung des Brechweinsteins nicht unerheblich; so fand Long[1]) bei 20° in 5%iger Lösung $[M]_D = 456·8$, Landolt[2]) ebenfalls bei 20° 464·93 bei $C =$ 7·982 g wasserfreien Salzes, Krecke[3]) bei 25 $[M]_D = 460·2$ für $C =$ 5·00 g. Worauf die Differenzen der verschiedenen Beobachter beruhen, kann nicht sicher entschieden werden.

Setzt man zur Lösung des Brechweinsteins steigende Mengen an Natriumbicarbonat, so wird die Drehung, wie Tabelle I B zeigt, sehr stark herabgedrückt.

---

[1]) Amer. Sill. Journ. (3) **38, 264 (1889).**

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **6, 1073 (1873).**

[3]) Arch. Néerl. **7, 97 (1872).**

I. B.

I. 100 ccm = 8·305 g $K(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$ (${}^1/_4$-norm.)
II. 100 ccm = 8·620 g $NaHCO_3$.

$L$ = 2 dcm $T$ = 18°

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|---|
| 2 ccm | 0·5 ccm | + 1·90 | + 253·3 |
| 2 | 1 | 1·63 | 217·3 |
| 2 | 2 | 1·42 | 189·3 |
| 2 | 4 | 1·10 | 147·3 |
| 2 | 8 | 0·77 | 102·6 |
| 2 | 16 | 0·50 | 66·7 |
| 1 | 16 | 0·24 | 64·0 |

Es tritt also eine sehr starke Depression der Drehung auf, die jedoch auch bei Anwendung sehr grosser Überschüsse an Bicarbonat (auf 1 Mol $K(SbO)C_4H_4O_6$ über 60 Mol. $NaHCO_3$) nicht zur Linksdrehung führte. Sämtliche anfangs klaren Lösungen trüben sich nach eintägigem Stehen, wie bereits erwähnt. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie Long bei Zusatz von Natriumphosphat und wenig Natriumcarbonat zur Lösung des Brechweinsteins beobachtet hat. Dagegen gelingt es, nur wenig Natriumcarbonat zur Lösung des Brechweinsteins hinzuzufügen, ohne dass ein Niederschlag sich ausscheidet.

I. C.

I. 100 ccm = 8·305 g $K(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$ (${}^1/_4$-norm.).
II. 100 ccm = 6·367 g $Na_2CO_3$.

$L$ = 2 dcm $T$ = 18°

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|---|
| 2 ccm | 0·2 ccm | + 1·76 | + 234·7 |
| 2 | 0·4 | 1·30 | 173·3 |
| 2 | 0·6 | 0·92 | 122·7 |
| 2 | 0·8 | 0·70 | 93·3 |
| 2 | 1 | Niederschlag | — |

Die Lösungen trübten sich nach wenigen Minuten, um so früher, je grösser der Gehalt an Natriumcarbonat war. Aus der starken Depression ergibt sich die Aufspaltung des Komplexes, welche sich jedoch nur bis zu einer gewissen, durch die Fällung bedingten, Grenze verfolgen lässt. Durch überschüssiges Natriumcarbonat wird der Brechweinstein fast vollständig gefällt.

I. D.

I. 100 ccm = 8·305 g $K(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$ (${}^1/_4$-norm.).
II. 100 ccm = 9·840 g $NaOH$.

$L = 1$ dcm $T = 18^{\circ}$

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|---|
| 10 | 4 | — 3·86 | — 205·3 |
| 10 | 6 | 3·88 | 207·1 |
| 5 | 4 | 1·87 | 199·5 |
| 5 | 6 | 1·88 | 200·5 |
| 5 | 10 | 1·88 | 200·5 |
| 2·5 | 2 | 0·88 | 187·7 |
| 1·25 | 1 | 0·39 | 164·4 |

Es tritt also bei Zusatz von etwa 4—5 Mol. $NaOH$ auf 1 Mol. Brechweinstein Lösung des gebildeten Niederschlags ein. Die starke Linksdrehung, welche hier auftritt, kann nicht dem überschüssigen Natriumhydroxyd zugeschrieben werden, wie in den angeführten Versuchen von Thomsen, da ein derartiger Einfluss in so verdünnten Lösungen, wie sie hier teilweise vorliegen, überhaupt nicht mehr beobachtet werden konnte, und da der Wert für die spezifische Drehung ein ganz aussergewöhnlich grosser ist. Man ist also zur Erklärung dieser Tatsache gezwungen, anzunehmen, dass sich in der alkalischen Lösung ein Antimonylalkalitartrat befindet, in dem auch die alkoholischen Hydroxydwasserstoffatome ersetzt sind. Leider ist es mir bisher nicht gelungen, analysenreine Produkte dieser Art zu gewinnen. Stets wurden nur sirupöse, gummiartige Massen erhalten, welche der Schrecken eines jeden sind, der sich mit den Komplexverbindungen der Weinsäure zu beschäftigen Gelegenheit gehabt hat. Wie aus der Tabelle ID hervorgeht, nimmt die Drehung auf Zusatz von viel überschüssiger Lauge wenig zu, wird aber durch Konzentrationsänderung nicht unerheblich bei steigender Verdünnung herabgedrückt, wobei jedoch die Drehung stets linksseitig bleibt. Hierdurch unterscheiden sich diese Lösungen charakteristisch von den Bleialkalitartraten von Kahlenberg[1]), welche auf Zusatz von überschüssigem Alkali leicht wieder in rechtsdrehende Verbindungen übergeführt werden.

## Antimontriweinsäure.

Während über die Zusammensetzung des Brechweinsteins kein Zweifel herrscht, liegen über die reinen Antimontartrate, welche wohl ähnlich der Uranylweinsäure als komplexe Verbindungen aufzufassen sind, die verschiedensten Angaben vor. Sieht man von den alten, analytisch wenig belegten Beobachtungen von Berzelius und Péligot ab, so haben besonders Clarke und Stallo eine unbeständige Anti-

[1]) Diese Zeitschr. 17, 594 (1895).

monylweinsäure untersucht, welche sie in wässeriger Lösung aus dem Baryumbrechweinstein und Schwefelsäure erhielten, die sich aber sehr leicht zersetzte. Ihre Formel dürfte $H(SbO)C_4H_4O_6$ sein. Sie entspräche hiernach der dem Brechweinstein zugrunde liegenden Säure. Bei der Absättigung von Weinsäure mit gefälltem Antimonhydroxyd erhielten Clarke und Evans aus sirupöser Lösung die sog. Antimontriweinsäure kristallisiert von der Formel $Sb(C_4H_5O_6)_3 4H_2O$. Ihre Angabe, dass bei vollkommener Absättigung Kristallisation nicht eintrete, weshalb sie die Säure stets aus einer überschüssigen, weinsäurehaltigen Lösung isolierten, fand ich nicht bestätigt. Es löste sich nach längerm Kochen, und zwar ganz gleich, ob in der Wärme oder in der Kälte gefälltes Antimonhydroxyd zur Anwendung kam, auf 1 Mol. Weinsäure nicht ganz $^1/_3$ (0·31) Mol. $Sb(OH)_3$, wie durch jodometrische Bestimmung nachgewiesen wurde. Da es auch mir nicht gelang, aus der sirupösen Lösung die Kristalle von etwas überschüssiger Weinsäure zu reinigen, so wurde eine Lösung, welche in bezug auf Weinsäure normal war und 0·31 $Sb(OH)_3$ enthielt, polarimetrisch untersucht. Auch Herrn Professor Rosenheim, der vor 10 Jahren in Gemeinschaft mit dem jetzigen Privatdozenten, Herrn Dr. J. Koppel (Berlin) diese Verhältnisse untersucht hat, gelang es ebenfalls nur, wie er mir freundlichst mitteilte, zu der von Clarke und Evans entdeckten Triweinsäure zu kommen. Um so merkwürdiger erscheint die Angabe von Baudran in seiner zitierten Abhandlung: „Sur les émétiques", deren eingehende Kritik an anderer Stelle gegeben werden soll. Abgesehen von der Tatsache, dass er stets in seinen Angaben über spezifische Drehungen Konzentrations- und Temperaturangaben auslässt, wo besonders erstere unbedingt nötig sind, da diese Verbindungen infolge von Hydrolyse in keinem Falle konstante Werte der spezifischen Verbindung geben, behauptet er, ohne seine Angaben analytisch bestimmt zu stützen, die Existenz von zwei isomeren tartrantimonigen Säuren, die bei der Absättigung von Weinsäure mit kalt oder warm gefälltem Antimonhydroxyd entstehen sollen. Diese Säuren enthalten angeblich 1 Atom Antimon auf 1 Mol Weinsäure, entsprechend der Formel:

$$(COOH).(CHOH).(CHO(SbO)).(COOH).$$

Sie sollen gut kristallisieren, wie übrigens alle von Baudran erhaltenen Verbindungen, sogar die Aluminiumalkalitartrate, mit denen mein verehrter Lehrer, Herr Professor Dr. Schellbach, Direktor des Falkrealgymnasiums zu Berlin, sich im Jahre 1860 im Mitscherlichschen Laboratorium vergeblich abmühte, und deren Darstellung ebensowenig Herrn Professor Rosenheim wie mir neuerdings gelang. Auch die

Existenz der schwer löslichen Diantimonweinsäure erscheint sehr zweifelhaft. Die Säure von Clarke und Stallo habe ich wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit polarimetrisch nicht untersucht.

Die Lösung der Antimontriweinsäure gibt weder mit Wasser, noch mit Säuren und Alkalien Niederschläge. Es wurde eine Lösung der Säure mit steigender Verdünnung, sowie die Einwirkung von Salzsäure, Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd auf dieselbe untersucht.

II. A—D.

Antimontriweinsäure, $Sb(C_4H_5O_6)_3$[1]).

$L = 2$ dcm $T = 20^{\circ}$

| $V$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|
| 1/1-norm. | + 12·54 | + 48·8 |
| 1/2- „ | 7·55 | 50·3 |
| 1/4- „ | 4·54 | 60·5 |
| 1/8- „ | 2·61 | 69·9 |
| 1/10- „ | 2·19 | 73·0 |
| 1/16- „ | 1·52 | 81·1 |
| 1/32- „ | 0·84 | 89·9 |
| 1/64- „ | 0·51 | 111·1 |

Mit steigender Verdünnung nimmt also die Rechtsdrehung sehr erheblich zu. Die Grösse derselben weist auf eine komplexe Struktur dieser Verbindung mit voller Sicherheit hin.

Salzsäure bringt eine starke Depression hervor, ohne dass die saure Lösung, wie beim Brechweinstein, vollkommen in Weinsäure und Antimontrichlorid gespalten wird, weshalb auch bei Zusatz von Wasser kein Niederschlag auftritt.

II. B.

I. 100 ccm = 15·00 g Weinsäure + 5·516 g $Sb(OH)_3$.
II. 100 ccm = 10·653 g $HCl$.

$L = 2$ dcm $T = 20^{\circ}$

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|---|
| 2 ccm | 1 ccm | + 2·02 | + 67·3 |
| 2 | 2 | 1·81 | 60·3 |
| 2 | 4 | 1·27 | 42·3 |
| 2 | 8 | 1·43 | 14·3 |
| 2 | 16 | 0·30 | 10·0 |
| 2 | 18 $HCl$ (1·19 rauchend) | 0·27 | 9·0 |

[1]) Es wurde von einer für Weinsäure normalen Lösung, welche 0·31 Molek. $Sb(OH)_3$ gelöst enthielt, ausgegangen.

Wie die letzte Tabelle zeigt, bringen auch ganz ausserordentlich starke Mengen überschüssiger Salzsäure keine Linksdrehung hervor. Immerhin ist der Einfluss von viel überschüssiger Salzsäure, wie die drei letzten Reihen der Tabelle zeigen, ein sehr grosser. Die Drehung sinkt unter den für reine Weinsäure berechneten Wert.

Natriumcarbonat bringt in der Lösung der Antimontriweinsäure keinen Niederschlag hervor. Die anfängliche, infolge der Bildung des Brechweinsteins beobachtete Drehungssteigerung nimmt bei Eintritt alkalischer Reaktion rapide ab, ohne dass jedoch Linksdrehung erreicht wird.

II. C.

I. 100 ccm = 15·00 g $C_4H_6O_6$ + 5·516 g $Sb(OH)$.
II. 100 ccm = 6·367 g $Na_2CO_3$.

$L = 2$ dcm $T = 18°$

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | Bemerk. |
|---|---|---|---|---|
| 2 ccm | 0·5 ccm | + 2·30 | + 76·7 | |
| 2 | 1 | 2·52 | 84·0 | |
| 2 | 2 | 2·92 | 97·3 | sauer maxim. |
| 2 | 3 | 2·91 | 96·7 | |
| 2 | 4 | 2·76 | 92·0 | schwach alk. |
| 2 | 5 | 1·56 | 51·7 | alk. |
| 2 | 6 | 1·39 | 46·3 | |
| 2 | 8 | 1·36 | 45·3 | |
| 2 | 12 | 1·27 | 42·3 | |
| 2 | 16 | 1·18 | 39·3 | |

Das Maximum liegt in saurer Lösung. Auch bei Anwesenheit des überschüssigen Natriumcarbonats sinkt die Drehung nicht unter den für neutrales Natriumtartrat berechneten Wert. Die Molekulardrehung in der letzten Kolonne entspricht fast genau dieser Grösse. Es befindet sich also in der Lösung neutrales Natriumtartrat, Natriumantimonit und überschüssiges Natriumcarbonat. Natriumcarbonat vermag demnach nicht wie Natriumhydroxyd, wie aus der folgenden Tabelle II D ersichtlich ist, die Drehungsrichtung der Antimontriweinsäure umzukehren.

II. D.

I. 100 ccm = 15·00 g $C_4H_6C_6$ + 5·516 $Sb(OH)_3$.
II. 100 ccm = 9·84 g $NaOH$.

$L = 2$ dcm $T = 20°$

| I. | II | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | Bemerk. |
|---|---|---|---|---|
| 2 ccm | 0·5 ccm | + 2·56 | + 85·3 | |
| 2 | 0·75 | 2·80 | 93·3 | |
| 2 | 1 | 2·92 | 97·7 | sauer maximum |

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|---|
| 2 | 1·25 | 2·92 | 97·7 |
| 2 | 1·5 | 2·04 | 68·0 schwach alk. |
| 2 | 1·75 | 1·32 | 44·0 |
| 2 | 2 | — 0·74 | — 24·7 alkalisch |
| 2 | 3 | — 1·40 | — 46·7 |
| 2 | 5 | 1·40 | 46·7 |
| 2 | 10 | 1·41 | 47·0 |

Auch hier bildet sich, wie aus der anfänglichen Erhöhung ersichtlich ist, in der Lösung ein Salz vom Typus des Brechweinsteins in der alkalischen Lösung, dagegen tritt hier Umkehrung der Drehungsrichtung ein, welche in diesem Falle allerdings viel schwächer ist, als beim Brechweinstein, da $^2/_3$ der angewandten Weinsäure in rechtsdrehendes neutrales Tartrat übergeführt werden. Auf Zusatz von Natronlauge tritt in diesem Falle niemals ein Niederschlag auf.

Zusammenfassung: Die Antimontriweinsäure und der Brechweinstein unterscheiden sich demnach chemisch sehr erheblich, was auch in ihrem optischen Verhalten zum Ausdruck kommt. Beide gehören zu der Reihe der komplexen Verbindungen, da eine Anzahl von Antimonreaktionen maskiert sind, beide werden durch starke Säuren gespalten, aber mit verschiedener Leichtigkeit. Die Drehungsrichtung beider Verbindungen wird durch Natronlauge umgekehrt, was auf der Bildung alkalischer Antimonyltartrate beruht, die bisher nur in Lösung bekannt sind. Natriumcarbonat fällt die Lösungen der Triweinsäure nicht, während der Brechweinstein leicht gespalten wird, wobei sich Antimonhydroxyd abscheidet.

### Arsenyltartrate.

Die Arsenyltartrate sind analytisch von Mitscherlich[1]), Werter[2]) und neuerdings von Henderson und Ewing[3]) untersucht worden. Die Existenz eines dem Baryumbrechweinstein entsprechenden Baryumarsenyltartrats, welches aus dem Natriumsalz auf Zusatz von Baryumchlorid entsteht, wobei also der Komplex $(AsO)C_4H_4O_6'$ intakt bleibt, spricht, abgesehen von dem optischen Verhalten dieser Verbindungen, für die komplexe Struktur derselben. Auch eine nur in Lösung beständige freie Arsenylweinsäure ist von Henderson aus dem Baryumsalz und Schwefelsäure erhalten worden. Bei den Versuchen, diese

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (4. Aufl.) **18**, 147 (1814).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 409.
[3]) Journ. Chem. Soc. **67**, 102 (1896).

Säure zu isolieren, trat stets Zersetzung ein. Abgesehen von einer alten, analytisch nicht belegten Angabe von Bergmann[1]), der die Säure in Prismen kristallisiert erhalten haben will, hat nur Baudran ebenfalls diese Säure isolieren können. Weder Henderson, noch Rosenheim und Koppel, noch mir gelang die Isolierung der freien Säure, was bei der starken Hydrolyse, welche bereits die Salze zeigen, wie aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von Hädrich und der beim Kalium- und Ammoniumsalz beobachteten Zersetzlichkeit der wässerigen Lösung hervorgeht, leicht verständlich ist.

Während die Hydrolyse der Arsenylweinsäure mit steigender Verdünnung aber bereits so schnell eintritt, dass die polarimetrische Untersuchung nur den Endpunkt des sich sehr schnell einstellenden Gleichgewichts:

$$H(AsO)C_4H_4O_6 + H^{\cdot}(OH)' \rightleftarrows C_4H_6O_6 + HAsO_2$$

messen kann, zeigte sich bei der Untersuchung des Natrium- und Ammoniumsalzes die interessante Erscheinung der Mutarotation[2]). Es tritt nämlich beim Verdünnen der konzentrierten Lösungen zuerst eine sehr starke Abnahme der Drehungen auf, nach 5—10 Minuten, je nach der Anfangskonzentration, ist der konstante Endpunkt erreicht. Hädrich, welcher bei 25° arbeitete, hat diese Erscheinung, die hier zum ersten Male bei einem einfachen Salze in so deutlicher Weise beobachtet wurde, vollkommen übersehen. Der Vorgang ist in stärkerer Konzentration, wo die Hydrolyse verhältnismässig schwach ist, wenig merklich, dagegen in den verdünntern Lösungen bei schnellem Arbeiten sehr deutlich sichtbar. Hier seien zwei Versuchsreihen für das Natriumarsenyltartrat: $Na(AsO)C_4H_4O_6 + 2.{}^1/_2H_2O$ angeführt. Es wurde stets eine bestimmte Anzahl ccm der Anfangslösung auf 20 ccm verdünnt.

III. A.

Anfangskonzentration: 100 ccm = 9·911 g $Na(AsO)C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$.

$L = 2$ dcm $T = 20°$

| | Zeit nach Herstellung der Lösung | $\alpha_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|
| 10 ccm | 2 Minuten | + 5·59 | + 173·10 |
| | 3 | 5·52 | 171·60 |
| | 5 | 5·47 | 169·35 |
| | 10 | 5·47 | 169·35 |
| | 20 | 5·47 | 169·35 |

[1]) Gmelin, Organische Chemie (4. Aufl.) **5**, 404 (1852).

[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 375 (1905).

| Zeit nach Herstellung der Lösung | | $\alpha_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|
| 5 ccm | 1 Minute | + 2·62° | + 163·5 |
| | 1·5 | 2·42 | 148·5 |
| | 2 | 2·24 | 138·8 |
| | 2·5 | 2·08 | 128·9 |
| | 3 | 1·93 | 162·3 |
| | 3·5 | 1·88 | 116·4 |
| | 4·5 | 1·78 | 110·3 |
| | 5 | 1·77 | 109·7 |
| | 10 | 1·76 | 109·8 |
| | 20 | 1·76 | 109·0 |
| 2·5 ccm | 1 | + 1·37 | + 169·80 |
| | 1·5 | 1·20 | 148·65 |
| | 2 | 1·06 | 131·4 |
| | 2·5 | 0·94 | 116·4 |
| | 3 | 0·86 | 106·5 |
| | 4 | 0·76 | 94·2 |
| | 5 | 0·67 | 82·9 |
| | 6 | 0·64 | 79·5 |
| | 7 | 0·62 | 76·8 |
| | 8 | 0·60 | 74·4 |
| | 9 | 0·58 | 71·9 |
| | 10 | 0·56 | 69·4 |
| | 15 | 0·56 | 69·4 |
| 1·25 ccm | 1·5 | + 0·64 | + 158·6 |
| | 2·5 | 0·48 | 140·7 |
| | 3·5 | 0·44 | 109·0 |
| | 4·5 | 0·40 | 99·1 |
| | 5·5 | 0·37 | 89·6 |
| | 6·5 | 0·33 | 81·6 |
| | 8·5 | 0·27 | 66·9 |
| | 10 | 0·25 | 61·6 |
| | 12 | 0·23 | 57·2 |
| | 15 | 0·23 | 57·2 |

## III. B.

$Na(AsO)C_4H_4O_6 + 2^1/_2 H_2O$ ($^1/_2$-norm.)

| *V.* | $L$ = 2 dcm | | $T$ = 20 |
|---|---|---|---|
| $^1/_2$-norm. | | + 24·24 | + 242·4 |
| $^1/_4$-norm. | unverändert | 9·77 | 195·4 |
| $^1/_8$-norm. | 1·5 | 4·12 | 164·8 |
| | 2 | 3·82 | 152·8 |
| | 2·5 | 3·65 | 146·0 |
| | 3 | 3·60 | 144·0 |
| | 4 | 3·56 | 142·4 |
| | 5 | 3·54 | 141·6 |
| | 10 | 3·54 | 141·6 |

| $V$ | Zeit nach der Verdünnung | $\alpha_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|
| $^1/_{16}$-norm. | 1·5 | 1·87 | 149·6 |
| | 2 | 1·72 | 137·6 |
| | 3 | 1·44 | 115·2 |
| | 3·5 | 1·30 | 104·0 |
| | 4 | 1·24 | 99·2 |
| | 5 | 1·17 | 93·6 |
| | 6 | 1·15 | 92·0 |
| | 7 | 1·14 | 91·2 |
| | 10 | 1·14 | 91·2 |
| $^1/_{32}$-norm. | 1 | + 1·12 | + 177·2 |
| | 1·5 | 0·97 | 155·2 |
| | 2 | 0·84 | 134·2 |
| | 2·5 | 0·73 | 115·8 |
| | 3 | 0·68 | 110·4 |
| | 4 | 0·58 | 92·8 |
| | 5 | 0·52 | 83·2 |
| | 6 | 0·47 | 75·2 |
| | 7 | 0·44 | 70·4 |
| | 10 | 0·42 | 67·2 |
| | 15 | 0·41 | 65·6 |
| | 20 | 0·41 | 65·6 |

Sowohl durch Basen wie durch Säuren werden diese komplexen Verbindungen leicht gespalten. Setzt man Natronlauge zu der Lösung des Salzes, so steigt die Drehung zuerst entsprechend der auch sonst beobachteten Tatsache, dass ein Maximum der Drehung bei den Salzen vom Brechweinsteintypus bei einer nicht zu hohen Wasserstoffionenkonzentration auftritt. In alkalischer Lösung tritt nicht Umkehrung der Drehungsrichtung ein. Natriumarsenit vereinigt sich demnach in alkalischer Lösung nicht mit neutralen Tartraten zu Verbindungen, welche den linksdrehenden Antimonylalkalitartraten entsprechen.

Das gleiche Verhalten wie das Natriumsalz, also ebenfalls die Erscheinung der Mutarotation zeigt auch das Ammoniumsalz, welches allerdings nicht in reinem Wasser unzersetzt löslich ist, da sich stets beim Kochen etwas arsenige Säure abscheidet. Auf die Wiedergabe der Resultate sei an dieser Stelle verzichtet, da sie prinzipiell nichts Neues bieten. Ähnliche Erscheinungen, wie die hier an den Arsenyltartraten beobachteten Veränderungen mit der Zeit, fand Rimbach bei den Zirkonmalaten in alkalischer Lösung[1]).

Mutarotation verbunden mit Drehungsumkehrung fand ich kürzlich

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 482 (1903).

selbst beim Rohrzucker, der auf Zusatz von alkalischer Uranylsalzlösung von der Rechts- in Linksdrehung überging[1]).

### Arsenylweinsäure.

Die einzige optische Angabe über die Arsenylweinsäure rührt von Landolt[2]) her, welcher dieselbe in Lösung durch Kochen von 2 Mol. Weinsäure mit 1 Mol. $As_2O_3$ erhalten hat. Er fand bei einer Konzentration von:

$$C = 12{\cdot}304\,\text{g}\ (AsO)C_4H_5O_6 \qquad [\alpha]_D = +16{\cdot}91^0.$$

Baudran gibt, wie immer, ohne Angabe der Konzentration für die spezifische Drehung den Wert $[\alpha]_D = +30{\cdot}20^0$.

Arsenige Säure löst sich auch beim Kochen ziemlich schwer in Weinsäure auf. Nachdem zuerst Versuche zur Darstellung einer der Landoltschen Säure analogen Lösung fehlgeschlagen, da sich stets weniger als $^1/_2$ Mol. arsenige Säure auf 1 Mol. Weinsäure gelöst hatte, erhielt ich schliesslich auf folgendem Wege eine Lösung, welche auf 2 Mol. Weinsäure 0·935 Mol. $As_2O_3$ enthielt. Die arsenige Säure wurde zuerst durch längeres Kochen mit viel Wasser fast vollständig in Lösung gebracht, dann wurde die Weinsäure hinzugefügt und die Lösung konzentriert. Die untersuchte Lösung war $^1/_2$-normal für Weinsäure, sie enthielt in 100 ccm 7·5 g $C_4H_6O + 4{\cdot}629$ g $As_2O_3$. Es wurde auch hier mit dem 2 dcm-Rohr bei 18° gearbeitet.

IV.

| $V$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ auf Weinsäure berechnet |
|---|---|---|
| $^1/_2$-norm. | 4·74 | 31·6 |
| $^1/_4$-norm. | 1·89 | 25·2 |
| $^1/_8$-norm. | 0·76 | 20·3 |
| $^1/_{16}$-norm. | 0·32 | 17·1 |

Wie sich aus der Tabelle ergibt, erleidet die in der Lösung vorhandene komplexe Arsenylweinsäure mit steigender Verdünnung starke Hydrolyse. In $^1/_{16}$-norm. Lösung ist die Drehung kaum grösser als bei der freien Weinsäure. Dieses Verhalten erklärt auch die Unmöglichkeit, die freie Säure kristallisiert zu gewinnen, da sich stets bei der starken Hydrolyse arsenige Säure abscheidet. Man sieht aus diesen Beobachtungen, wie fehlerhaft es ist, die spezifische Drehung etwa mit Hilfe einer Konzentration bestimmen zu wollen, da bei derartigen Verbindungen diese Grösse mit der Verdünnung sich stark ändert. Wie

[1]) Grossmann, Zeitschr. f. Zuckerindustrie **55**, 1058 (1905).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1073 (1873).

leicht die komplexe Säure auf Zusatz von Salzsäure gespalten wird, geht aus folgenden Angaben hervor. Es wurden 10 ccm der $^1/_2$-norm. Säure mit 1, 2, 4, 8 ccm *HCl* (100 ccm = 10·653) und Wasser auf 20 ccm verdünnt. Es ergaben sich unter den gleichen Verhältnissen wie in IV. folgende spezifische Drehungen: + 13·6, 12·7, 12·5, 12·3, d. h. die Säure wird durch Salzsäure so gut wie vollkommen in Weinsäure und arsenige Säure gespalten. Die Tendenz der arsenigen Säure zur Komplexbildung ist also gegenüber der Weinsäure erheblich schwächer als die der antimonigen Säure. Das gleiche Verhalten zeigt sie auch gegenüber der Oxalsäure, mit welcher sie nicht zu komplexen Verbindungen zusammentreten kann, während komplexe Antimonoxalate in grosser Anzahl bekannt sind[1]).

## Borweinsäure.

Das Verhalten der Borweinsäure und ihrer Salze habe ich vor kurzem ausführlich zusammen mit Herrn Wieneke untersucht.

Hier interessierte vor allem die Frage, ob es möglich sei, auch durch Zusatz von Natronlauge die Drehung der Boryltartrate umzukehren, oder ob das Bor sich analog dem Arsen verhält, und auf Zusatz von Natronlauge nur die Depression bis zur Molekulardrehung des neutralen Tartrats herabging. Der Versuch zeigt, dass zwar keine Drehungsumkehrung auftrat, dass aber die Drehung derartig unter den Wert für neutrale Tartrate herabgedrückt wurde, dass die Annahme, auch hier bildeten sich Verbindungen, in denen auch die alkoholischen Wasserstoffatome ersetzt waren, sehr wahrscheinlich war. Auch hier wurde zuerst ein Ansteigen der Rechtsdrehung beobachtet, worauf bei Eintritt der alkalischen Reaktion ein rapides Fallen eintrat. Die Drehungssteigerung im einen und die Depression im andern Falle ist umso grösser, je stärker die Konzentration ist. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass bei noch stärkerer Konzentration auch die Existenz linksdrehender Alkaliboryltartrate nachgewiesen werden kann (S. 551).

Im Anschluss an diese Versuche wurde das Verhalten der Äpfelsäure und ihres sauren Ammoniumsalzes gegen die gleichen Oxyde studiert. Über derartige Verbindungen ist in rein chemischer Hinsicht wenig bekannt. Pasteur[2]) erwähnt, dass antimonige Säure sich beim Kochen in Bimalat löse, und dass eine derartige Lösung, deren Zusammensetzung aber nicht angegeben ist, starke Rechtsdrehung zeigt.

---

[1]) Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 305 (1899).

[2]) Ann. Chim. Phys (3) **31**, 85.

V.

I. $^1/_2$-norm. $K(BO)C_4H_4O_6$.
II. 100 ccm = 9·84 g $NaOH$.

$L$ = 1 dcm $T$ = 20°

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 ccm | | + 3·02 | + 80·5 | + 120·8 |
| 5 | | 1·32 | 70·4 | 105·6 |
| 2·5 | | 0·55 | 52·0 | 88·0 |
| 10 | 0·5 ccm | 3·27 | 87·2 | 130·8 |
| 10 | 1 | 3·33 | 88·8 | 133·2 |
| 10 | 1·5 | 3·04 | 81·1 | 121·6 |
| 10 | 2 | 2·36 | 62·9 | 94·4 |
| 10 | 2·5 | 1·84 | 49·1 | 73·6 |
| 10 | 3 | 1·36 | 36·3 | 54·4 |
| 10 | 3·5 | 0·94 | 25·1 | 37·6 |
| 10 | 4 | 0·60 | 16·0 | 24·0 |
| 10 | 5 | 0·44 | 11·7 | 17·6 |
| 10 | 10 | 0·32 | 8·5 | 12·8 |
| 5 | 0·5 | + 1·44 | + 77·5 | + 115·2 |
| 5 | 1 | 1·05 alk. | 56·0 | 84·0 |
| 5 | 1·5 | 0·74 | 39·5 | 59·2 |
| 5 | 2 | 0·42 | 22·4 | 33·6 |
| 5 | 4 | 0·38 | 20·3 | 30·4 |
| 5 | 6 | 0·33 | 18·3 | 26·4 |
| 5 | 8 | 0·31 | 16·0 | 24·0 |
| 5 | 10 | 0·28 | 14·9 | 22·4 |
| 5 | 15 | 0·27 | 14·4 | 21·6 |
| 2·5 | 0·25 | + 0·60 | + 44·0 | + 36·0 |
| 2·5 | 2 | 0·25 | 26·7 | 40·0 |
| 2·5 | 5 | 0·21 | 22·4 | 33·6 |
| 2·5 | 10 | 0·17 | 18·1 | 27·2 |

Noch weniger ist über die Verbindungen der Borsäure und der Äpfelsäure bekannt[1]). Auch Henderson und Prentice gelang die Darstellung gut charakterisierter Arsenyl- und Antimonylmalate nicht. Die von Henderson und Barr[2]) beschriebenen nicht kristallisierten, angeblichen Verbindungen äusserst komplizierter Zusammensetzung, welche bei der Absättigung von Bimalaten mit antimoniger Säure nach dem Entfernen mehrerer Anschüsse der schwerer löslichen Bimalate als gummiartige Massen zurückbleiben, sind analytisch höchst mangelhaft untersucht worden und wohl kaum als Verbindungen im chemischen Sinne

[1]) Vergl. die Anmerkung von Pasteur bei Biot, Ann. Chim. Phys. (3) **59**, 243 (1860).

[2]) Journ. Chem. Soc. **69**, 1452 (1896).

anzusprechen. Dass aber auch die Äpfelsäure bis zu einem gewissen Grade die Tendenz zur Komplexbildung mit den Säureoxyden $R_2O_3$ zeigt, geht aus den folgenden polarimetrischen Versuchen hervor, bei denen von vornherein auf die aussichtslose Isolierung von Verbindungen verzichtet wurde.

## Antimonmalate.

Beim Kochen einer Lösung des Ammoniumbimalats mit frisch gefällter antimoniger Säure löste sich nur etwa $^1/_7$ Mol. $Sb(OH)_3$ auf 1 Mol. Ammoniumbimalat[1]). Die erhaltene Lösung zeigte ein starkes Drehungsvermögen nach der rechten Seite, welches sich mit steigender Verdünnung nicht sehr erheblich änderte. Die spezifische Drehung wurde auf Äpfelsäure, $C_4H_6O_5$, berechnet.

VI. A.

100 ccm = 7·550 g $(NH_4)C_4H_5O_5$ + 1·221 g $Sb(OH)_3$.

$L$ = 2 dcm $T$ = 20°

| $V$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|
| 1-norm. | + 8·62 | + 64·4 |
| $^1/_2$- „ | 4·26 | 63·6 |
| $^1/_4$- „ | 2·10 | 62·8 |
| $^1/_8$- „ | 1·05 | 62·8 |

Setzt man zu der Lösung Salzsäure in kleinen Mengen, so wird die Rechtsdrehung herabgedrückt; grössere Mengen Salzsäure verursachen einen Niederschlag von basischem Chlorid, der in stark überschüssiger Salzsäure sich löst. Bei der Verdünnung einer derartigen Lösung mit viel Wasser scheidet sich antimonige Säure ab. Es wirken also schon relativ grosse Überschüsse an Äpfelsäure nicht fällungsverhindernd, wie z. B. die Weinsäure im Falle der Antimontriweinsäure. Grosse Überschüsse an Salzsäure spalten den Komplex vollständig, ähnlich wie Brechweinstein, und man erhält Werte, welche der Drehung der Äpfelsäure nahe kommen. Die schwache Rechtsdrehung, welche bei grossem Überschuss an Salzsäure beobachtet wird, dürfte dem Einfluss der freien Salzsäure auf die Drehung zuzuschreiben sein.

Ähnlich wie durch Salzsäure wird die in kleiner Menge bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniumbimalat in der Lösung vorhandene komplexe Ammoniumantimonyläpfelsäureverbindung durch Natronlauge gespalten. In kleinen Mengen bringt $NaOH$ eine schwache Erhöhung der Rechtsdrehung hervor, in grössern Mengen entsteht ein Nieder-

[1]) Der Antimongehalt wurde wie stets jodometrisch ermittelt.

VI. B.

I. 100 ccm = 7·55 g $(NH_4)C_4H_5O_5$ + 1·221 g $Sb(OH)_3$.
II. 100 ccm = 10·653 g $HCl$.

$L$ = 2 dcm $T$ = 18°

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|---|
| 5 ccm | 0·25 | + 1·88 | + 56·1 |
| 5 | 0·5 | 1·66 | 49·6 |
| 5 | 0·6 | 1·57 | 46·9 |
| 5 | 0·75 | Niederschlag | — |
| 5 | 1·75 | + 0·10 | + 3·0 |

schlag von antimoniger Säure, der in einem grossen Überschuss des Fällungsmittels löslich ist. Eine derartige stark alkalische Lösung besitzt wie das neutrale Malat ein Drehungsvermögen nach der linken Seite. Auch gegen die Fällung von Natronlauge schützt der relativ grosse Überschuss an Äpfelsäure die komplexe Verbindung nicht.

VI. C.

I. 100 ccm = 7·55 g $(NH_4)C_4H_5O_5$ + 1·221 g $Sb(OH)_3$.
II. 100 ccm = 9·84 g $NaOH$.

$L$ = 2 dcm $T$ = 18°

| I. | II. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|---|
| 5 ccm | 0·25 | + 2·36 | + 70·4 |
| 5 | 0·5 | 2·52 | 75·2 |
| 5 | 0·75 | 2·72 | 79·4 |
| 5 | 1 | Niederschlag | — |
| 5 | 7 | — 0·18 | — 5·4 |

Noch geringer als beim Ammoniumbimalat ist das Lösungsvermögen der freien Äpfelsäure für Antimonhydroxyd. Es lösten sich nur auf 1 Mol. $C_4H_6O_5$ ca. $^1/_{22}$ Mol. $Sb(OH)_3$. Jedoch auch in dieser kleinen Menge bewirkt das Antimonoxyd noch in stark verdünnter Lösung die Umkehrung der Links- in Rechtsdrehung.

VI. D.

100 ccm = 6·70 g $C_4H_6O_5$ + 0·388 g $Sb(OH)_3$.

$L$ = 2 dcm $T$ = 18°

| $V$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|
| $^1/_2$-norm. | + 1·42 | + 10·6 |
| $^1/_4$- „ | 0·72 | 10·7 |
| $^1/_8$- „ | 0·36 | 10·7 |
| $^1/_{16}$- „ | 0·19 | 11·3 |

Salzsäure drückt die Drehung sehr stark herab, es tritt jedoch in diesem Falle keine Abscheidung vom basischem Chlorid ein, so dass also ausserordentlich starke Überschüsse an Äpfelsäure die Fällung des Antimons bei Gegenwart von Salzsäure verhindern. Auch Natronlauge bewirkt die Aufspaltung der vorhandenen Komplexverbindungen. Hier tritt jedoch zuerst ein Niederschlag ein, der sich im Überschuss des Fällungsmittels löst, wobei die rechtsdrehende Lösung infolge der Bildung der neutralen Natriummalate linksdrehend wird.

## Arsenylmalate.

Die Löslichkeit der arsenigen Säure in Äpfelsäure ist sehr gering. Eine der Arsenylweinsäure entsprechende Arsenyläpfelsäure ist auch bisher nicht bekannt. Da nach den Versuchen von Henderson und Barr[1]) auch die Tendenz zur Bildung komplexer Alkaliarsenylmalate sehr gering erschien, da es denselben niemals gelang, charakterisierte Verbindungen zu erhalten, so wurde nur ein Absättigungsversuch einer Lösung des Ammoniumbimalats mit arseniger Säure unternommen. Es löste sich bei längerm Kochen auf 1 Mol. einer normalen Ammoniumbimalatlösung nur ca. 0·32 Mol. $As_2O_3$, d. h. bedeutend weniger als bei der Weinsäure. Dass auch hier bis zu einem gewissen Grade Komplexbildung vorliegt, geht aus der Rechtsdrehung in der konzentrierten Lösung, Tabelle VII, hervor. Mit steigender Verdünnung wird dieser Komplex allerdings sehr leicht abgespalten, wobei wieder Linksdrehung auftritt.

VII.

100 ccm = 15·10 g $(NH_4)C_4H_5O_5$ (1 Mol.) + 6·187 g $As_2O_3$.

$L$ = 1 dcm $T$ = 20°

| $V$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|
| 1-norm. | + 40·59 | + 2·2 |
| 1/2- „ | — 0·12 | — 0·9 |
| 1/4- „ | — 0·14 | — 2·1 |
| 1/8- „ | — 0·10 | — 3·0 |

## Borylmalate.

Über die Borylmalate habe ich mit Herrn Wieneke ebenfalls ausführliche Versuche angestellt[2]), aus denen hervorging, dass die Tendenz der Borsäure zur Bildung einer komplexen Verbindung mit Äpfelsäure deutlich vorhanden war. Das beständigere Ammoniumsalz (die Säure erleidet wie die Borylweinsäure starke Hydrolyse) zeigte bei steigender Temperatur ein Drehungsmaximum.

[1]) Loc. cit. [2]) Dissert. Münster 1905, 26—29.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Tendenz der Äpfelsäure zur Komplexbildung mit den Sesquioxyden des Antimons, Arsens und Bors viel geringer ist als die der Weinsäure. Zu den typischen Sesquioxyden gehört auch das Aluminium, welches in derselben Reihe des periodischen Systems wie das Bor steht, und welches, wie aus optischen Versuchen hervorging, besonders leicht mit Äpfelsäure, aber nicht mit Weinsäure zu Komplexen zusammentritt, wie die folgende Tabelle, welche hier mit angeführt sei, und welche das Verhalten von Aluminiumnitrat gegen Äpfelsäure bei Gegenwart von Natronlauge zeigt, beweist.

VIII.

I. 100 ccm = 12·86 g $C_4H_6O_5$.
II. 100 ccm = 20·00 g $Al_2(NO_3)_6 + 18H_2O$.
III. 100 ccm = 16·40 g $NaOH$.

$L = 2$ dcm $T = 20°$

| I. | II. | III. | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | Bemerk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 1 | 1 | — 0·40 | — 15·5 | Reaktion sauer |
| 2 | 2 | 1 | 0·62 | 24·1 | „ |
| 2 | 3 | 1·5 | 1·04 | 40·4 | „ |
| 2 | 4 | 1 | 0·96 | 37·3 | „ |
| 2 | 4 | 1·5 | 1·80 | 70·0 | „ |
| 2 | 4 | 1·75 | 1·78 | 69·2 | „ |
| 2 | 4 | 2 | 1·44 | 44·3 | „ |
| 2 | 4 | 3 | 0·23 | 8·9 | „ |
| 2 | 5 | 2 | opalisiert | — | Reaktion alkalisch |
| 2 | 5 | 3·5 | 0·23 | 8·9 | Reaktion sauer |
| 2 | 6 | 4 | 0·21 | 8·2 | Reaktion alkalisch |

Aluminium vermag demnach die Linksdrehung der Äpfelsäure bei Gegenwart von Natronlauge, jedoch nur, wenn die Lösung sauer reagiert, stark zu erhöhen. Diese Verstärkung muss der Existenz von komplexen Verbindungen zugeschrieben werden, deren Isolierung vielleicht später gelingen wird.

Die noch nicht abgeschlossenen Versuche über die Titantartrate dürften einen weitern Beitrag zu dem Kapitel der Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung bringen[1]).

## Zusammenfassung der Resultate.

I. Die Stabilität der komplexen Verbindungen vom Typus $M(RO)C_4H_4O_6$ nimmt ab in der Reihe: *Sb, B, As*.

[1]) Vergl auch Grossmann, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1718 (1905).

II. Bei Zusatz von Alkalihydroxyd tritt Umkehrung der Drehungsrichtung beim Antimon auf, die Boryltartrate erleiden ebenfalls eine sehr starke Depression, welche die Existenz linksdrehender Alkaliboryltartrate in sehr konzentrierter Lösung wahrscheinlich macht, die Arsenyltartrate werden dagegen anscheinend vollständig in neutrale Tartrate und optisch unwirksames Alkaliarsenit gespalten.

III. Die Arsenyltartrate zeigen die bei einem einfachen Salz der Weinsäure zum ersten Male beobachtete Erscheinung der Mutarotation.

IV. Die freien Komplexsäuren $Sb(C_4H_5O_6)_3$, $H(AsO)C_4H_4O_6$ und $H(BO)C_4H_4O_6$ werden mit steigender Verdünnung stark hydrolysiert, wobei die Drehung der Antimonverbindung zunimmt, während die der Arsenyl- und Borylweinsäure sinkt. Ihre Stabilität gegen Säuren und Alkalien folgt der gleichen Reihenfolge wie die der Salze. Drehungsumkehrung auf Zusatz von Natronlauge tritt nur beim Antimon auf.

V. Die Tendenz der Äpfelsäure zur Komplexverbindung mit antimoniger, arseniger und Borsäure ist bedeutend geringer als die der Weinsäure. Drehungsumkehrung, und zwar in saurer Lösung, findet nur beim Antimon statt, alle Komplexverbindungen werden durch Säuren und Alkalien leicht gespalten. Aluminium verstärkt in saurer Lösung die Linksdrehung der Äpfelsäure sehr erheblich.

Betrachtet man die Resultate der beiden Arbeiten über Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung, so zeigt sich, wie geeignet die Anwendung der optischen Untersuchungsmethode ist, um auch über scheinbar sehr komplizierte Gleichgewichte Klarheit zu erlangen, wo rein chemische auf Isolierung von Verbindungen gerichtete Untersuchungen zu keinem sichern Resultate führen. Soweit es irgend möglich ist, wird man aber bestrebt sein, beide Methoden stets zu kombinieren und auch möglichst unter Umständen Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsbestimmungen zur Erweiterung der Kenntnisse heranziehen, obwohl gerade bei stark hydrolytisch gespaltenen Verbindungen der Wert dieser Methoden nur ein sehr beschränkter sein kann. Auch bei Anwendung der verschiedensten physikalisch-chemischen Methoden wird im einzelnen manches unerklärt bleiben. Dies hat seinen Grund vornehmlich in der Eigentümlichkeit der optischen Drehung überhaupt, welche in ihrem innersten Kern noch viele Rätsel birgt, deren Lösung vielleicht einer spätern Zeit gelingen wird.

Berlin N., Chemisches Institut, Chausseestr.

# Die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte[1].

## I. Methylderivate der p-Amidobenzoesäure und des Glykokolls.

Von

**John Johnston, B. Sc., A. J. C.** (Carnegie Research Scholar.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des University College, Dundee.)

Die folgende Untersuchung wurde unternommen, um den Einfluss, welchen die Einführung von Methylgruppen in Amidosäuren auf die Basizitäts-, bzw. Aciditätskonstante ausübt, sowie die Wirkung der Verwandlung der Säure in den Methylester aufzuklären. Es wurden zwei Verbindungsreihen untersucht, die Methylderivate der *p*-Amidobenzoesäure und des Glykokolls. Die Konstanten der beiden letztern Stoffe, sowie einiger ihrer Methylderivate sind schon von Winkelblech[2]) ermittelt worden.

### Methoden.

Wo es anging, wurde die Basenkonstante $k_b$ mit Hilfe der Katalyse des Methylacetats nach der Vergleichsmethode von Walker und Wood[3]) bestimmt. Der Endzustand wurde durch einen besondern Versuch mit $^1/_{10}$-norm. *HCl* ermittelt, und es stellte sich heraus, dass man dasselbe Resultat erhielt, gleichgültig, ob die Flasche zur Entnahme von Proben geöffnet worden war oder nicht. Es wurde stets 1 ccm entnommen und mit $^1/_{20}$-norm. *NaOH* — aus Natrium und Leitfähigkeitswasser — titriert. Wo nichts anderes bemerkt, diente Phenolphtaleïn als Indikator.

In den Tabellen bedeutet $v$ die Verdünnung der Lösung nach Herstellung der Mischung, $A$ die ursprünglich vorhandene Menge und $c$ die Konstante für eine monomolekulare Reaktion.

Wo sich diese Methode nicht anwenden liess, wurde zu der Löwen-

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von H. v. Halban.

[2]) Diese Zeitschr. **36, 546** (1901).

[3]) Journ. Chem. Soc. **83, 484** (1903).

herzschen Löslichkeitsmethode gegriffen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Ein Gefäss, welches eine bekannte Menge der Substanz, gemischt mit einem bekannten Volumen eingestellter Salzsäure enthielt, wurde mindestens einen Tag unter zeitweiligem Schütteln im Thermostaten gelassen.

Die Flüssigkeit wurde dann durch ein gewogenes Filter gegossen und dieses samt seinem Inhalt — dem ungelösten Anteil — zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Löslichkeit in Wasser wurde auf ähnliche Art ermittelt[1]).

In einem Falle wurde die Basenkonstante wegen der Unanwendbarkeit dieser beiden Methoden nach der Verteilungsmethode von Farmer und Warth[2]) bestimmt. Bekannte Mengen der Substanz wurden mit bekannten Volumina von Benzol und Wasser, bzw. Benzol und Salzsäure von bekannter Konzentration geschüttelt. Die Menge der in der Benzolschicht enthaltenen Base wurde experimentell ermittelt unter Berücksichtigung der gegenseitigen Löslichkeit von Benzol und Wasser, der Gehalt der wässerigen Schicht wurde dann aus der Differenz erhalten und aus den so gewonnenen Daten $k_b$ berechnet.

Die Säurekonstante $k_a$ wurde durch Löslichkeitsbestimmungen oder nach der Hydrolysenmethode von Shields[3]) ermittelt.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden auf die übliche Art ausgeführt, aber es zeigte sich, dass in den meisten Fällen unplatinierte Elektroden bessere Resultate ergaben, was augenscheinlich auf Adsorption der Stoffe durch die platinierten Elektroden zurückzuführen ist. Das verwendete Wasser hatte eine Leitfähigkeit von nicht mehr als $1{\cdot}5 \, . \, 10^{-6}$ bei 25°. Es wurde keine Korrektur für die Leitfähigkeit des Wassers angebracht. Aus den Messungen wurde die Säurekonstante nach den von Walker[4]) aufgestellten Gleichungen berechnet. Die verwendeten Zeichen haben hier dieselbe Bedeutung wie in den Walkerschen Abhandlungen.

Die Lösungen für die Shieldssche Methode wurden auf folgende Art hergestellt: Ein abgemessenes Volumen einer eingestellten reinen Natronlauge wurde mit der äquivalenten Menge der Substanz versetzt. Wenn diese Lösung die Temperatur des Thermostaten erreicht hatte, wurde eine äquivalente Menge einer Methylacetatlösung — ebenfalls von 25° — zugesetzt. Nachdem umgeschüttelt worden war, wurden sofort 5 ccm entnommen und mit 0·0252 ccm $HCl$ unter Verwendung

---

[1]) Vergl. Wood, Journ. Chem. Soc. **83**, 572 (1903).
[2]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1713 (1904). [3]) Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).
[4]) Proc. Roy. Soc. **73**, 155; **74**, 271 (1904).

von Nitrophenol als Indikator titriert. War die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross, so wurde dieser Anfangstiter durch Rechnung ermittelt. Nach entsprechenden Zeiten wurden weitere Portionen von 5 ccm entnommen und auf dieselbe Weise titriert[1]).

Da Salz und Methylacetat in äquivalenten Konzentrationen verwendet wurden, gestaltet sich die Rechnung etwas einfacher als bei Shields. Ist $E$ die ursprüngliche Konzentration des Methylacetats und des Salzes, $x$ der in der Zeit $t$ umgesetzte Betrag, $c$ die Konstante des Gleichgewichts zwischen dem hydrolysierten und nichthydrolysierten Anteil des Salzes und $k$ die Verseifungskonstante für Natronlauge, so gilt die Gleichung:

$$kc\,dt = \frac{x\,dx}{(E-x)^2},$$

woraus sich durch Integration zwischen den entsprechenden Grenzen ergibt:

$$c = \frac{1}{kt}\left\{\frac{E}{E-x} - 1 - 2{\cdot}303 \log_{10}\frac{E}{E-x}\right\}.$$

Der Wert von $k_a$ ergibt sich aus $k_a = \frac{K}{c}$, worin $K$ die Dissociationskonstante des Wassers bedeutet und bei 25° $1{\cdot}21 . 10^{-14}$ beträgt. Der Gebrauch obiger Formel ist unzulässig bei grossem Hydrolysegrad. Dies ist bei den untersuchten Betainen der Fall. Diese wurden direkt mit einer Lösung reiner Natronlauge verglichen, und die Reaktionsgeschwindigkeiten waren in beiden Fällen nahezu gleich.

Sämtliche Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

$p$-Amidobenzoesäuremethylester[2]), $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ COOCH_3 \end{matrix}$ (Benzolring mit $NH_2$ oben und $COOCH_3$ unten).

Bestimmung der Basenkonstante nach der Katalysenmethode.

0·1875 g des Chlorhydrats in 15 ccm Wasser, 1 ccm $MeAc$, $v = 15$, $A = 15{\cdot}40$.

I.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·27 | 0 | 15·40 | — |
| 2265 | 4·50 | 3·23 | 12·17 | 0·0000452 |
| 2474 | 4·80 | 3·53 | 11·87 | 0·0000457 |
| 2866 | 5·31 | 4·04 | 11·36 | 0·0000461 |

[1]) Vergl. Shields, loc. cit.

[2]) Was die Herstellung dieses und der nachfolgend untersuchten Stoffe betrifft, so muss auf die Originalabhandlung [Proc. Roy. Soc. 78, 82 (1906)] verwiesen werden.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 3725 | 6·23 | 4·96 | 10·44 | 0·0000453 |
| 4021 | 6·59 | 5·32 | 10·08 | 0·0000458 |
| 4348 | 6·90 | 5·63 | 9·77 | 0·0000454 |
| 5158 | 7·74 | 6·47 | 8·93 | 0·0000458 |
| 5452 | 7·98 | 6·71 | 8·69 | 0·0000456 |
| 5741 | 8·30 | 7·03 | 8·37 | 0·0000461 |
| 6581 | 9·00 | 7·73 | 7·67 | 0·0000460 |
| | | | Mittel | 0·0000457 |

II.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·22 | 0 | 15·40 | — |
| 1506 | 3·46 | 2·24 | 13·16 | 0·0000454 |
| 2621 | 4·88 | 3·66 | 11·74 | 0·0000449 |
| 2957 | 5·30 | 4·08 | 11·32 | 0·0000452 |
| 4016 | 6·48 | 5·26 | 10·14 | 0·0000452 |
| 4450 | 6·90 | 5·68 | 9·72 | 0·0000449 |
| 5430 | 7·89 | 6·67 | 8·73 | 0·0000453 |
| | | | Mittel | 0·0000452 |

Vergleichslösungen.

$^1/_{15}$-norm. *Cl* (20% *HCl*, 80% *KCl*) $c = 0·0000380$

$^1/_{15}$-norm. *Cl* (30% *HCl*, 70% *KCl*) $c = 0·0000570$

$$\text{Hydrolyse in I.} = \frac{20 \,.\, 457}{380} = 24·05\%, \quad \text{in II.} = \frac{30 \,.\, 452}{570} = 23·8\%$$

Ist nun $x$ der hydrolysierte Anteil, $v$ die Verdünnung und $K$ die Dissociationskonstante des Wassers, so gilt:

$$\frac{k_b}{K} = \frac{(1-x)\,v}{x^2},$$

daher:

I.

$$\frac{k_b}{K} = \frac{0·76 \,.\, 15}{0·24^2} = 198$$

II.

$$\frac{k_b}{K} = \frac{0·762 \,.\, 15}{0·238^2} = 202$$

und als Mittelwert $\frac{k_b}{K} = 200$.

## $p$-Amidobenzoesäureäthylester.

**Bestimmung der Basenkonstante nach der Katalysenmethode.**

0·2015 g des Chlorhydrats in 20 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 20$, $A = 12·07$.

I.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·98 | 0 | 12·07 | — |
| 2·422 | 3·20 | 2·22 | 9·85 | 0·0000364 |
| 5·337 | 5·30 | 4·32 | 7·75 | 0·0000360 |
| 5·682 | 5·57 | 4·59 | 7·48 | 0·0000366 |

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 6·742 | 6·20 | 5·22 | 6·85 | 0·0000365 |
| 7·267 | 6·46 | 5·48 | 6·59 | 0·0000362 |
| 8·189 | 6·97 | 5·99 | 6·08 | 0·0000364 |
| 8·755 | 7·29 | 6·31 | 5·74 | 0·0000369 |
| 9·644 | 7·70 | 6·72 | 5·35 | 0·0000366 |
| 10·002 | 7·85 | 6·27 | 5·20 | 0·0000366 |
| | | | Mittel | 0·0000365 |

II.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·98 | 0 | 12·07 | — |
| 2744 | 3·43 | 2·45 | 9·62 | 0·0000359 |
| 3088 | 3·75 | 2·77 | 9·30 | 0·0000366 |
| 4148 | 4·50 | 3·52 | 8·55 | 0·0000360 |
| 4674 | 4·86 | 3·88 | 8·19 | 0·0000360 |
| 5596 | 5·46 | 4·48 | 7·59 | 0·0000360 |
| 6162 | 5·83 | 4·85 | 7·22 | 0·0000362 |
| 7051 | 6·35 | 5·37 | 6·70 | 0·0000362 |
| 7409 | 6·55 | 5·57 | 6·50 | 0·0000363 |
| | | | Mittel | 0·0000361 |

Vergleichslösungen.

$^1/_{20}$-norm. $Cl$-Lösung (25 % $HCl$, 75 % $KCl$) $c = 0·0000361$

$^1/_{20}$-norm. $Cl$-Lösung (20 % $HCl$, 80 % $KCl$) $c = 0·0000290$

Daher:

I. $\frac{k_b}{K} = 236$, II. $\frac{k_b}{K} = 240$.

Mittel für $\frac{k_b}{K} = 238$.

## $p$-Methylamidobenzoesäure, $C_6H_4(NHCH_3)(COOH)$.

Diese Verbindung zeigt gegen die gewöhnlichen Indikatoren saure Reaktion und kann mit Hilfe von $o$-Nitrophenol mit grosser Annäherung titriert werden, da bei Neutralisation von etwa 94 % der anwesenden Säure Farbenumschlag eintritt.

Die Säure ist in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser wenig löslich und mit Wasserdampf etwas flüchtig. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, und durch vorsichtiges Zusetzen von Salzsäure kann aus diesen Lösungen die freie Säure wiedergewonnen werden, ein Überschuss von $HCl$ ist zu vermeiden, da er die Verbindung unter Bildung des Chlorhydrats wieder löst.

### Bestimmung der Basenkonstante.

#### A. Nach der Katalysenmethode.

I.

0·151 g Säure in 11·5 ccm $^1/_{10}$-norm. *HCl* und 22 ccm Wasser, 2 ccm *MeAc*, $v = 33{\cdot}5$, $A = 12{\cdot}70$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·15 | 0 | 12·70 | — |
| 3·225 | 4·60 | 3·45 | 9·25 | 0·0000427 |
| 4·674 | 5·85 | 4·70 | 8·00 | 0·0000429 |
| 5·709 | 6·60 | 5·45 | 7·25 | 0·0000426 |
| 7·141 | 7·52 | 6·37 | 6·33 | 0·0000424 |
| 8·594 | 8·38 | 7·23 | 5·47 | 0·0000426 |
| 8·770 | 8·43 | 7·28 | 5·42 | 0·0000422 |
| 8·992 | 8·57 | 7·42 | 5·28 | 0·0000424 |
| 10·025 | 9·08 | 7·93 | 4·77 | 0·0000424 |
| 12·925 | 10·24 | 9·09 | 3·61 | 0·0000423 |
| | | | Mittel | 0·0000425 |

33·5-norm. *Cl*-Lösung (52 % *HCl*, 48 % *KCl*) $c = 0{\cdot}0000454$.

Also relative Konzentration des freien *HCl* $= \frac{0{\cdot}52\,.\,425}{454} = 0{\cdot}487$

„ „ „ „ „ Salzes $= 0{\cdot}663$

„ „ „ der freien Base $C_6H_4(NHCH_3)COOH$ $= 0{\cdot}337$

Daraus: $$\frac{k_b}{K} = \frac{33{\cdot}5\,.\,0{\cdot}663}{0{\cdot}487\,.\,0{\cdot}337} = 135.$$

II.

0·151 g Säure in 12·2 ccm $^1/_{10}$-norm. *HCl* und 20 ccm Wasser, 2 ccm *MeAc*, $v = 32{\cdot}2$, $A = 13{\cdot}24$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·31 | 0 | 13·24 | — |
| 2847 | 4·72 | 3·41 | 9·83 | 0·0000454 |
| 3947 | 5·72 | 4·41 | 8·83 | 0·0000446 |
| 4295 | 6·13 | 4·82 | 8·42 | 0·0000458 |
| 5341 | 7·04 | 5·73 | 7·51 | 0·0000460 |
| 5656 | 7·33 | 6·02 | 7·22 | 0·0000466 |
| 5775 | 7·38 | 6·07 | 7·17 | 0·0000460 |
| 6770 | 8·15 | 6·84 | 6·40 | 0·0000466 |
| 9661 | 9·75 | 8·44 | 4·80 | 0·0000456 |
| | | | Mittel | 0·0000458 |

32·2-norm. *Cl*-Lösung (53 % *HCl*, 47 % *KCl*) $c = 0{\cdot}0000476$.

$$\frac{k_b}{K} = \frac{32{\cdot}2\,.\,0{\cdot}71}{0{\cdot}51\,.\,0{\cdot}29} = 154.$$

#### B. Nach Löwenherz' Löslichkeitsmethode.

1000 ccm $H_2O$ lösen 1·79 g

Also Konzentration der Base in $H_2O$ (Löslichkeit) 0·0119-norm.

50 ccm 0·1022-norm. *HCl* lösen 0·549 g

Also Gesamtkonzentration der Base $C_6H_4(NHCH_3)COOH$ 0·0727-norm.

Daraus Salzkonzentration 0·0608-norm.
Und Konzentration der freien $HCl$ 0·0414-norm.

$$\frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}0608}{0{\cdot}0119 \,.\, 0{\cdot}0414} = 124.$$

Mittel aus sämtlichen Bestimmungen:

$$\frac{k_b}{K} = 137.$$

### Bestimmung der Säurekonstante $k_a$.

#### Leitfähigkeitsmethode.

Leitfähigkeit des Natriumsalzes. Da das Salz nicht gut kristallisiert, wurde die Lösung durch Versetzen der berechneten Säuremenge mit einer eingestellten Natronlauge bereitet, welche aus Natrium und kohlensäurefreiem Wasser hergestellt worden war.

| $v$ | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ I. | 68·2 | 71·6 | 72·9 | 76·3 | 77·3 | 80·5 |
| $\mu$ II. | 68·5 | 71·7 | 72·7 | 75·5 | 77·6 | 81·0 |

Die Werte unter I und II wurden mit verschiedenen Lösungen erhalten. Es ergibt sich $\mu_{1024} - \mu_{32} = 12{\cdot}4$, was ungefähr dem normalen Wert für nichthydrolysierte Natriumsalze entspricht. Die Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoff-, bzw. Natriumions sind 347, bzw. 51, so dass:

$$\mu_\infty\, H^{\cdot},\, XOH' = 81 + 347 - 51 = 377,$$
$$\mu_\infty\, HX^{\cdot},\, XOH' = (81 - 51) + (81 - 51 + 6) = 66\text{[1]}.$$

Leitfähigkeit der Säure. Probe I war aus Wasser, Probe II aus Benzol umkristallisiert worden. Die Lösungen wurden für jede Verdünnung neu bereitet, da sich beim Arbeiten mit so schwach leitenden Lösungen die Verwendung von Pipetten nicht empfiehlt.

| $v$ | $\mu$ I. | $\mu$ II. | $m$ | $k_0 \,.\, 10^5$ |
|---|---|---|---|---|
| 128 | 10·2 | 10·2 | 0·0271 | 0·59 |
| 256 | 15·6 | 15·6 | 0·0415 | 0·70 |
| 512 | 23·7 | 23·6 | 0·0629 | 0·82 |
| 1024 | 34·1 | 34·2 | 0·0908 | 0·88 |

Es ist augenscheinlich, dass die „Ostwaldsche Dissociationskonstante" $k_0$ hier keine Verwendung finden kann, da sie in dem verhältnismässig kleinen untersuchten Verdünnungsbereich um 50 % steigt.

[1]) Bezüglich der Methode, den Wert von $\mu_\infty\, HX^{\cdot}.\, XOH'$ zu erhalten, vergl. Walker a. a. O.

Aus den Walkerschen Gleichungen berechnete Leitfähigkeiten.
$k_a = 0{\cdot}92.10^{-5}$, $k_b/K = 137$, $\mu_\infty H^{\cdot}, XOH' = 377$, $\mu_\infty HX^{\cdot}, XOH' = 66$.

| $v$ | $a$ | $d$ | $\mu$ | $m$ | $k_0 . 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 128 | $18{\cdot}3.10^{-5}$ | $18{\cdot}2.10^{-5}$ | 10·3 | 0·0275 | 0·61 |
| 256 | 14·9 | 7·4 | 15·6 | 0·0415 | 0·70 |
| 512 | 11·5 | 2·8 | 23·1 | 0·0614 | 0·79 |
| 1024 | 8·5 | 1·0 | 33·5 | 0·0891 | 0·85 |

Die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Werten von $\mu$ ist nicht grösser als die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers.

*p*-Methylamidobenzoesäuremethylester, $C_6H_4 \begin{matrix} NHCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$.

Diese Verbindung ist löslich in Benzol, Alkohol und Äther, kristallisiert aber nicht gut aus diesen Lösungen. Im Wasser ist sie fast unlöslich.

Bestimmung der Basenkonstante.

Verteilungsmethode.

| Volumen der Benzolschicht ccm | Volumen der wässerigen Schicht ccm | Gesamtmenge der angewendeten Base g | Base in der Benzolschicht g | Base in der wässerigen Schicht g | Verteilungskoeffizient $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Verteilung zwischen Benzol und Wasser. | | | | | |
| 14·7 | 500 | 0·1308 | 0·1073 | 0·0235 | 157 |
| 14·7 | 490 | 0·1815 | 0·1505 | 0·0310 | 163 |
| Verteilung zwischen Benzol und 0·1022-norm. *HCl*. | | | | | |
| 10 | 95 | 0·3005 | 0·146 | 0·1545 | — |
| 10 | 95 | 0·2500 | 0·126 | 0·124 | — |

Aus I:

Konzentration der freien Base im Wasser $= \dfrac{0{\cdot}0146}{160.0{\cdot}165} = 0{\cdot}00055$-norm.

Gesamtkonzentration der Base $= 0{\cdot}00986$-norm.

Daraus die Konzentration des Salzes $= 0{\cdot}00932$-norm.

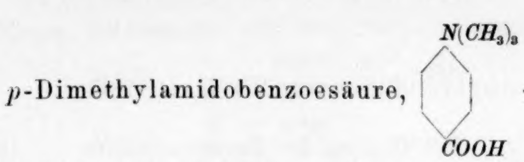
Und die der Säure $= 0{\cdot}00929$-norm.

Daher: $$\frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}00932}{0{\cdot}0929\,.\,0{\cdot}00055} = 182.$$

Ebenso ergibt sich aus II:

$$\frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}00744}{0{\cdot}0948\,.\,0{\cdot}000476} = 164.$$

Mittelwert für $\dfrac{k_b}{K} = 173$.

$p$-Dimethylamidobenzoesäure, 

Die Säure ist in Alkohol löslich, in Benzol und Äther wenig, in Wasser fast unlöslich.

Bestimmung der Basenkonstante.
Löslichkeitsmethode.
Löslichkeit in Wasser.

A. Aus übersättigter Lösung: I. 0·074 II. 0·072 g pro Liter
B. Aus nicht übersättigter Lösung: I. 0·074 II. 0·072 g pro Liter
= 0·00044-norm.

I. Löslichkeit in 0·100-norm. $HCl$ = 0·00182 g pro ccm = 0·01103-norm.
II. Löslichkeit in 0·1022-norm. $HCl$ = 0·00186 g pro ccm = 0·01127-norm.

Es ergibt sich aus:

$$\text{I.} \quad \frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}01059}{0{\cdot}08941 \,.\, 0{\cdot}00044} = 269.$$

$$\text{II.} \quad \frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}01083}{0{\cdot}09137 \,.\, 0{\cdot}00044} = 269.$$

$$\text{Mittelwert von } \frac{k_b}{K} = 269\,.$$

Bestimmung der Säurekonstante.

Der einzige gangbare Weg hierzu waren Leitfähigkeitsmessungen, und diese konnten nur bei einer Verdünnung ausgeführt werden. Die Shieldssche Methode wurde versucht, aber die Schwerlöslichkeit der Säure machte eine genaue Titration unmöglich und so die Methode unanwendbar.

Leitfähigkeit des Natriumsalzes.

| $v$ | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ | 67·0 | 69·7 | 72·4 | 74·7 | 77·1 | 79·0 |

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32} = 12$ ist wieder nahezu normal, woraus hervorgeht, dass keine starke Hydrolyse stattfindet.

Daraus ergibt sich auf dieselbe Weise wie auf Seite 563:

$$\mu_\infty H^{\cdot}, XOH' = 375 \text{ und } \mu_\infty HX^{\cdot}, XOH' = 62.$$

Leitfähigkeit der Säure.

| $v$ | $\mu$ I | $\mu$ II | $\mu$ III | $m$ | $k_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2260 | 49·0 | 49·0 | 49·0 | 0·1302 | $0{\cdot}86 \,.\, 10^{-5}$ |

I, II und III waren verschiedene Lösungen.

Leitfähigkeit berechnet aus $k_a = 0{\cdot}94 \,.\, 10^{-5}$.

$\frac{k_b}{K} = 269$ und den obigen Werten von $\mu_\infty$:

| $v$ | $a$ | $d$ | $\mu$ | $m$ | $k_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2260 | $56{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$ | $5{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$ | 48·9 | 0·1300 | $0{\cdot}86 \,.\, 10^{-5}$ |

$p$-Dimethylamidobenzoesäuremethylester, $N(CH_3)_2$ — $C_6H_4$ — $COOCH_3$.

Bestimmung der Basenkonstante.

Es wurde zunächst die Verteilungsmethode versucht, aber mit unbefriedigendem Erfolg wegen des ausserordentlich hohen Verteilungskoeffizienten zwischen Benzol und Wasser. Die Konstante wurde mittels der Löslichkeitsmethode ermittelt.

| | Löslichkeit in Wasser | = 0·160 g pro Liter | 0·00089-norm. |
|---|---|---|---|
| I. | „ „ 0·0252-norm. $HCl$ | = 1·05 g „ „ | 0·00587- „ |
| II. | „ „ 0·1022- „ „ | = 3·76 g „ „ | 0·0210- „ |

Aus I: $\frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}00498}{0{\cdot}0202 \,.\, 0{\cdot}00089} = 277.$

Aus II: $\frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}0201}{0{\cdot}0821 \,.\, 0{\cdot}00089} = 275.$

Mittelwert von $\frac{k_b}{K} = 276.$

$p$-Trimethylamidobenzoesäure ($p$-Benzbetain), $N(CH_3)_3$ — $C_6H_4$ — $CO$ $O$ (ringförmig verbunden).

Bestimmung der Basenkonstante.

Katalysenmethode.

0·307 g des Jodids in 15 ccm $H_2O$, 1 ccm $MeAc$, $v = 15$, $A = 15{\cdot}40$.

I.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | c |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·20 | 0 | 15·40 | — |
| 2·755 | 2·52 | 1·32 | 14·08 | 0·0000142 |
| 4·160 | 3·14 | 1·94 | 13·46 | 0·0000141 |
| 5·665 | 3·90 | 2·70 | 12·70 | 0·0000148 |
| 7·035 | 4·53 | 3·33 | 12·07 | 0·0000150 |
| 8·505 | 5·12 | 3·92 | 11·48 | 0·0000150 |
| 10·055 | 5·80 | 4·60 | 10·80 | 0·0000153 |
| 12·788 | 6·78 | 5·58 | 9·82 | 0·0000153 |
| | | | Mittel | 0·0000148 |

II.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | c |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·22 | 0 | 15·40 | — |
| 2·690 | 2·56 | 1·34 | 14·06 | 0·0000147 |
| 5·708 | 3·90 | 2·68 | 12·72 | 0·0000145 |
| 8·441 | 5·05 | 3·83 | 11·57 | 0·0000147 |
| 9·871 | 5·64 | 4·42 | 10·98 | 0·0000149 |
| 11·361 | 6·12 | 4·90 | 10·50 | 0·0000146 |
| | | | Mittel | 0·0000147 |

$^1/_{15}$-norm. *Cl*-Lösung (5% *HCl*, 95% *KCl*), $c = 0.0000102$.

$$\text{Aus I:} \quad \frac{k_b}{K} = \frac{0.9275 \,.\, 15}{0.0725^2} = 2650.$$

$$\text{Aus II:} \quad \frac{k_b}{K} = \frac{0.928 \,.\, 15}{0.072^2} = 2685.$$

$$\text{Mittelwert } \frac{k_b}{K} = 2667.$$

Bestimmung der Säurekonstanten.

(Salzhydrolyse.)

A.

25 ccm $^1/_{16}$-norm. *NaOH*, 25 ccm *MeAc*, 50 ccm Wasser.

| $t$ | Titer | $x$ |
|---|---|---|
| 0 | 12·40 | 0 |
| 11 | 4·20 | 8·20 |
| 13 | 3·70 | 8·70 |
| 15 | 3·27 | 9·13 |
| 18 | 2·90 | 9·50 |

B.

Wie A. aber mit einem Zusatz von 0·308 g Benzbetain.

| $t$ | Titer | $x$ |
|---|---|---|
| 0 | 12·40 | 0 |
| 11 | 4·30 | 8·10 |
| 13 | 3·80 | 8·60 |
| 15 | 3·40 | 9·0 |
| 17 | 3·10 | 9·30 |

Die Reaktion ging also in B. beinahe ebenso schnell vor sich wie in A., woraus hervorgeht, dass das Natriumsalz des *p*-Benzbetains in $^1/_{64}$-norm. Lösung fast vollständig hydrolysiert ist. Nun entspräche einem unhydrolysierten Anteil von 4% ein Wert von $\frac{k_a}{K}$, der kleiner als 3 wäre, man kann also mit Sicherheit sagen, dass $k_a$ nicht grösser als $10^{-14}$ sein kann.

Der kleinste Wert, der sich für $k_a$ aus den Leitfähigkeitsmessungen ergeben hatte, lag zwischen $10^{-7}$ und $10^{-8}$. Es erschien daher nutzlos, die Substanz durch Kristallisation weiter reinigen zu wollen, sowohl wegen ihrer grossen Löslichkeit, als auch wegen ihrer geringen Eigenleitfähigkeit.

Jodid des *p*-Benzbetainmethylesters, $C_6H_4\langle^{N(CH_3)_3J}_{COOCH_3}$ (Benzolring mit $N(CH_3)_3J$ und $COOCH_3$ in *p*-Stellung).

Eine $^1/_{10}$-norm. Lösung zeigte gegen Lackmus saure Reaktion, reagierte aber weder auf Methylorange, noch auf Kongorot.

Die katalytische Wirkung einer wässerigen Lösung des Jodids auf Methylacetat war zu gering, um einen definierten Wert für die Basenkonstante des Stoffes zu ergeben.

## Amidoessigsäuremethylester, $NH_2CH_2COOCH_3$.

### Bestimmung der Basenkonstante.

Katalysenmethode.

I.

0·397 g Chlorhydrat in 15 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 4·7$.

| $t$ | Titer | $x$ | $c$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·30 | 0 | — |
| 7·040 | 2·55 | 2·25 | 0·0000104 |
| 9·910 | 3·65 | 3·35 | 0·0000110 |
| 12·825 | 4·75 | 4·45 | 0·0000113 |
| 15·880 | 5·90 | 5·60 | 0·0000113 |
| 17·495 | 6·65 | 6·35 | 0·0000116 |
| | | | Mittel 0·0000111 |

II.

0·462 g Chlorhydrat in 15 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 4·1$.

| $t$ | Titer | $x$ | $c$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·20 | 0 | — |
| 5·585 | 1·95 | 1·75 | 0·0000101 |
| 8·498 | 3·10 | 2·90 | 0·0000110 |
| 11·553 | 4·30 | 4·10 | 0·0000113 |
| 13·168 | 4·95 | 4·75 | 0·0000116 |
| | | | Mittel 0·0000111 |

$^1/_{15}$-norm. *Cl*-Lösung $5\,\%$ *HCl*, $95\,\%$ *KCl*) $c = 0·0000104$.

$$\text{Aus I:} \quad \frac{k_b}{K} = \frac{0·983\,.\,4·7}{0·0167^2} = 16·500.$$

$$\text{Aus II:} \quad \frac{k_b}{K} = \frac{0·985\,.\,4·1}{0·0146^2} = 18·900.$$

$$\text{Mittelwert} \ \frac{k_b}{K} = 18·000\,(?)$$

Nitrophenol erwies sich bei diesen Versuchen als der beste Indikator, gab aber auch keine befriedigenden Resultate.

## Amidoessigsäureäthylester, $NH_2CH_2COOC_2H_5$.

Ein Versuch mit der Katalyse des Methylacetats zeigte, dass der Äthylester der Amidoessigsäure eine stärkere Base ist, als der Methylester, aber die Reaktion ging zu langsam vor sich, um eine genaue Berechnung der Basenkonstante zu gestatten.

## Dimethylglykokoll, $N(CH_3)_2CH_2COOH$.

Bei II stieg die Temperatur des Thermostaten ein wenig während der Reaktion, die Vergleichslösung reagierte gleichzeitig und wurde dabei ähnlich beeinflusst.

Bestimmung der Basenkonstante.

Katalysenmethode.

I.

0·207 g Chlorhydrat in 15 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 10{\cdot}1$, $A = 15{\cdot}40$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·85 | 0 | 15·40 | — |
| 1167 | 4·96 | 3·11 | 12·29 | 0·0000840 |
| 1535 | 5·80 | 3·95 | 11·45 | 0·0000839 |
| 2996 | 8·60 | 6·75 | 8·65 | 0·0000836 |
| 3996 | 10·10 | 8·25 | 7·15 | 0·0000834 |
| 6924 | 13·20 | 11·35 | 4·05 | 0·0000838 |
| | | | Mittel | 0·0000837 |

$^1/_{15}$-norm. *Cl*-Lösung (45% *HCl*, 55% *KCl*), $c = 0{\cdot}0000881$.

$$\frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}712\,.\,10{\cdot}1}{0{\cdot}288^2} = 87.$$

II.

0·188 g Chlorhydrat in 15 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 11{\cdot}13$, $A = 15{\cdot}40$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·80 | 0 | 15·40 | — |
| 1238 | 4·78 | 2·98 | 12·42 | 0·0000754 |
| 3742 | 9·26 | 7·46 | 7·94 | 0·0000769 |
| 3947 | 9·60 | 7·80 | 7·60 | 0·0000777 |
| 4178 | 9·96 | 8·16 | 7·24 | 0·0000784 |
| 5200 | 11·20 | 9·40 | 6·00 | 0·0000787 |
| | | | Mittel | 0·0000774 |

$^1/_{15}$-norm. *Cl*-Lösung (40% *HCl*, 60% *KCl*), $c = 0{\cdot}0000774$.

$$\frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}793\,.\,11{\cdot}13}{0{\cdot}207^2} = 89. \qquad \text{Mittelwert } \frac{k_b}{K} = 88.$$

Bestimmung der Säurekonstanten.

Die Leitfähigkeitsmethode ergab infolge des sehr geringen Leitvermögens und der Schwierigkeiten, mit denen das Umkristallisieren verbunden ist, zu hohe Werte. Der geringste für $k_a$ auf diese Weise erhaltene Wert war $2.10^{-7}$.

Shields' Methode.

0·161 g Dimethylglykokoll, 25 ccm $^1/_{16}$-norm. *NaOH*, 10 ccm *MeAc*,

$$E = \frac{1}{v} = 0{\cdot}0446.$$

| $t$ | Titer | $x$ | $E - x$ | $kc$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 8·70 | 0 | 0·0446 | — |
| 110 | 5·75 | 0·0147 | 0·0299 | 0·00084 |
| 148 | 5·35 | 0·0167 | 0·0279 | 0·00089 |
| 172 | 5·15 | 0·0177 | 0·0269 | 0·00089 |
| 307 | 4·45 | 0·0212 | 0·0234 | 0·00086 |
| | | | Mittel | 0·00087 |

Daraus ergibt sich $\frac{k_a}{K} = \frac{k}{k_c} = \frac{10{\cdot}5}{0{\cdot}00087} = 1{\cdot}21.10^4$ und $k_a = 1{\cdot}4.10^{-10}$.

## Trimethylglykokoll (Betain), $\overline{N(CH_3)_3CH_2COO}$.

### Bestimmung der Basenkonstante.

Katalysenmethode.

I.

0·228 g Chlorhydrat in 15 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 10{\cdot}1$, $A = 15{\cdot}40$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·75 | 0 | 15·40 | — |
| 1425 | 5·72 | 3·97 | 11·43 | 0·0000909 |
| 2595 | 8·17 | 6·42 | 8·98 | 0·0000902 |
| 2745 | 8·44 | 6·69 | 8·71 | 0·0000902 |
| 2880 | 8·71 | 6·96 | 8·44 | 0·0000907 |
| 3060 | 9·03 | 7·28 | 8·12 | 0·0000908 |
| 3876 | 10·31 | 8·56 | 6·84 | 0·0000909 |
| | | | Mittel | 0·0000906 |

II.

0·271 g Chlorhydrat in 15 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 8{\cdot}5$, $A = 15{\cdot}40$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·20 | 0 | 15·40 | — |
| 1443 | 6·50 | 4·30 | 11·10 | 0·0000986 |
| 1560 | 6·78 | 4·58 | 10·82 | 0·0000983 |
| 2562 | 8·99 | 6·79 | 8·61 | 0·0000986 |
| 2646 | 9·17 | 6·97 | 8·43 | 0·0000989 |
| | | | Mittel | 0·0000986 |

$^1/_{15}$-norm. *Cl*-Lösung (45% *HCl*, 55% *KCl*), $c = 0{\cdot}0000875$.

$$\text{Aus I:} \quad \frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}686.10{\cdot}1}{0{\cdot}314^2} = 70.$$

$$\text{Aus II:} \quad \frac{k_b}{K} = \frac{0{\cdot}713.8{\cdot}5}{0{\cdot}287^2} = 73.$$

$$\text{Mittelwert} \quad \frac{k_b}{K} = 72.$$

Bredig[1]) berechnete aus der elektrischen Leitfähigkeit den Wert:

$$\frac{k_b}{K} = 63.$$

### Bestimmung der Säurekonstante.

Bei der Ausführung dieser Bestimmung wurde ein Gemisch aus dem Chlorhydrat mit zwei Äquivalenten *NaOH* verwendet, da reines Betain schwer zu erhalten ist. Da jedoch nach Shields Neutralsalze

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 323 (1894).

praktisch keinen Einfluss auf die Reaktion ausüben, erfüllt die Mischung denselben Zweck.

**A.**

25 ccm $^1/_{16}$-norm. *NaOH*, 25 ccm $^1/_{16}$-norm. *MeAc*, 50 ccm Wasser.

| $t$ | Titer | $x$ |
|---|---|---|
| 0 | 12·40 | 0 |
| 5 | 6·50 | 5·90 |
| 11 | 4·20 | 8·20 |
| 13 | 3·70 | 8·70 |
| 15 | 3·27 | 9·13 |

**B.**

0·241 g Betainchlorhydrat, 50 ccm *NaOH*, 25 ccm $^1/_{16}$-norm. *MeAc*, 25 ccm Wasser.

| $t$ | Titer | $x$ |
|---|---|---|
| 0 | 12·40 | 0 |
| 5 | 6·50 | 5·90 |
| 11 | 4·35 | 8·05 |
| 13 | 3·75 | 8·65 |
| 15 | 3·35 | 9·05 |

Es ist hier wie im Falle des *p*-Benzbetains augenscheinlich, dass $k_a$ nicht grösser sein kann als $10^{-14}$.

## Chlorid des Betainäthylesters, $N(CH_3)_3ClCH_2COOC_2H_5$.

### Bestimmung der Basenkonstante.

**Katalysenmethode.**

I.

0·315 g Substanz in 15 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 8·64$, $A = 15·4$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·12 | 0 | 15·40 | 0 |
| 11·117 | 3·65 | 3·53 | 11·87 | 0·0000102 |
| 12·564 | 4·02 | 3·90 | 11·50 | 0·0000101 |
| 14·072 | 4·50 | 4·38 | 11·02 | 0·0000103 |
| 15·583 | 5·00 | 4·88 | 10·52 | 0·0000106 |
| 16·868 | 5·33 | 5·21 | 10·19 | 0·0000106 |
| | | | Mittel | 0·0000103 |

II.

0·2945 g Substanz in 15 ccm Wasser, 1 ccm *MeAc*, $v = 9·24$, $A = 15·4$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·13 | 0 | 15·40 | 0 |
| 9·790 | 3·35 | 3·22 | 12·18 | 0·0000104 |
| 11·243 | 3·80 | 3·67 | 11·73 | 0·0000105 |
| 12·751 | 4·30 | 4·17 | 11·23 | 0·0000107 |
| 14·262 | 4·76 | 4·63 | 10·77 | 0·0000109 |
| 15·547 | 5·17 | 5·04 | 10·36 | 0·0000110 |
| | | | Mittel | 0·0000107 |

$^1/_{15}$-norm. *Cl*-Lösung (5% *HCl*, 95% *KCl*), $c = 0·0000102$.

Aus I: $\frac{k_b}{K} = \frac{0·97 . 8·64}{0·0290^2} = 9900.$

Aus II: $\frac{k_b}{K} = \frac{0·968 . 9·24}{0·0323^2} = 8600.$ Mittelwert $\frac{k_b}{K} = 9000.$

Diese Zahl kann wegen der langen Dauer der Reaktion nur als Näherungswert betrachtet werden.

**Zusammenstellung der Resultate.**

Die auf die mit * bezeichneten Substanzen bezüglichen Werte sind aus Winkelblechs Messungen (a. a. O.) berechnet und mit Ausnahme der *p*-Amidobenzoesäure mit meinen Resultaten nicht genau vergleichbar.

| | $k_a$ | $k_a / K$ | $k_b$ | $k_b / K$ |
|---|---|---|---|---|
| *1. $NH_2$ — $COOH$ | $1{\cdot}21 . 10^{-5}$ | $1 . 10^9$ | $2{\cdot}54 . 10^{-12}$ | 210 |
| 2. $NH_2$ — $COOMe$ | — | — | $2{\cdot}42 . 10^{-12}$ | 200 |
| 3. $NH_2$ — $COOEt$ | — | — | $2{\cdot}88 . 10^{-12}$ | 238 |
| 4. $NHMe$ — $COOH$ | $0{\cdot}92 . 10^{-5}$ | $0{\cdot}76 . 10^9$ | $1{\cdot}66 . 10^{-12}$ | 137 |
| 5. $NHMe$ — $COOMe$ | — | — | $2{\cdot}08 . 10^{-12}$ | 173 |
| 6. $NMe_2$ — $COOH$ | $0{\cdot}94 . 10^{-5}$ | $0{\cdot}778 . 10^9$ | $3{\cdot}25 . 10^{-12}$ | 269 |
| 7. $NMe_2$ — $COOMe$ | — | — | $3{\cdot}34 . 10^{-12}$ | 276 |

| | $k_a$ | $k_a / K$ | $k_b$ | $k_b / K$ |
|---|---|---|---|---|
| 8. $C_6H_4$ (ring) $-NMe_3$, $-COO$ | ca. $10^{-14}$ | — | $3{\cdot}23 . 10^{-11}$ | 2667 |
| 9. $C_6H_4$ (ring) $NMe_3OH$, $COOMe$ | — | — | Sehr gross | Sehr gross |
| *10. $CH_2<{NH_2 \atop COOH}$ | $3{\cdot}4 . 10^{-10}$ | 28100 | $2{\cdot}94 . 10^{-12}$ | 243 |
| 11. $CH_2<{NH_2 \atop COOMe}$ | — | — | $2{\cdot}2 . 10^{-10}$ | 18000 |
| *12. $CH_2<{NHMe \atop COOH}$ | $1{\cdot}3 . 10^{-10}$ | 10750 | $1{\cdot}77 . 10^{-12}$ | 146 |
| 13. $CH_2<{NMe_2 \atop COOH}$ | $1{\cdot}4 . 10^{-10}$ | 12000 | $1{\cdot}06 . 10^{-12}$ | 88 |
| 14. $CH_2<{NMe_3 \atop COO}$ (ring) | ca. $10^{-14}$ | — | $8{\cdot}7 . 10^{-13}$ | 72 |
| 15. $CH_2<{NMe_3OH \atop COOEt}$ | — | — | $11 . 10^{-11}$ | 9000 (?) |

($Me = CH_3$; $Et = C_2H_5$.)

# Die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte.

## II. Methylderivate der Ortho- und Metaamidbenzoesäure.

Von

**Alexander Charles Cumming**[1]), D. Sc. (1851 Exhibition Scholar.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des University College, Dundee.)

Die Untersuchung verschiedener amphoterer Elektrolyte von Winkelblech[2]) und die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissociation und des Massenwirkungsgesetzes auf seine Resultate[3]) zeigten, dass die Amidobenzoesäuren ausgesprochen amphotere Elektrolyte sind.

Die folgende Abhandlung enthält die Ergebnisse einer Untersuchung der Methylderivate der Ortho- und Metaamidobenzoesäure, welche bezweckt, den Einfluss aufzuklären, welchen die Einführung von Methylgruppen auf die Stärke der sauren und basischen Eigenschaften dieser Stoffe ausübt.

Um alle möglichen Methylderivate der beiden Säuren zu erhalten, erwies es sich als notwendig, einige bisher unbekannte Stoffe darzustellen und ältere Arbeiten nachzuprüfen[4]).

### Bestimmung der Säure- und Basenkonstanten.

Wo nichts anderes bemerkt, wurden alle hier beschriebenen Versuche in einem Thermostaten ausgeführt, dessen Temperatur innerhalb eines Zehntelgrades genau auf 25° gehalten wurde.

Basenkonstanten. Zur Ermittlung der Stärke schwacher Basen stehen mehrere Methoden zur Verfügung, unter denen die Katalyse des Methylacetats sich als die am häufigsten verwendbare erwies.

Die Vergleichsmethode[5]) wurde als die genaueste bevorzugt, und wie aus den im folgenden gegebenen Daten hervorgeht, gaben diese

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von H. v. Halban.

[2]) Diese Zeitschr. **36**, 546 (1901).

[3]) Walker, Proc. Roy. Soc. **73**, 155; **74**, 271.

[4]) Bezüglich dieses Teiles der Untersuchung sei auf die Originalmitteilung [Proc. Roy. Soc. **78**, 103 (1906)] verwiesen.

[5]) Genaueres darüber von Walker und Wood, Journ. Chem Soc. **83**, 484.

amphoteren Elektrolyte ebenso gute Resultate, wie man sie sonst bei gewöhnlichen Elektrolyten erreicht.

Im allgemeinen wurden die salzsauren Salze verwendet, in einigen Fällen jedoch waren die jodwasserstoffsauren Salze leichter rein zu erhalten und wurden deshalb vorgezogen. Es ist zwar zu erwarten, dass Jodid und Chlorid dieselbe Hydrolyse zeigen, aber da über die Wirkung von Jodwasserstoffsäure und Jodiden auf Methylacetat nichts bekannt ist, wurden einige Versuche darüber angestellt.

Es wurden Lösungen hergestellt, von denen die eine $^1/_{200}$-norm. $HCl$ und $^1/_{10}$-norm. $KCl$, die andere $^1/_{200}$-norm. $HJ$ und $^1/_{10}$-norm. $KJ$ war. Die Versuche wurden zweimal ausgeführt, und es ergab sich für die Konstante der Chloridlösung 0·00080, für die der Jodidlösung 0·00053. Beide Säuren waren auf dieselbe Weise gegen dieselbe Natronlauge eingestellt worden. Um jeden Irrtum bei der Bestimmung der Stärke der Säuren auszuschliessen, wurden folgende Versuche gemacht:

Lösung $A$ hergestellt aus 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $HCl$, 1·5 g $KCl$ und 10 ccm Wasser, war also $^1/_{20}$-norm. an Säure und normal in bezug auf gesamte Chloridkonzentration. — $c$ gef. = 0·000158.

Lösung $B$ aus 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $HCl$, 2·38 g $KBr$ und 10 ccm Wasser, war also $^1/_{20}$-norm. an Säure und normal an Bromid. — $c$ gef. = 0·000160.

Lösung $C$ aus 10 ccm $HCl$, 3·3 g $KJ$ und 10 ccm Wasser, war also $^1/_{20}$-norm. an Säure und normal an Jodid. — $c$ gef. = 0·000140.

Da in allen drei Fällen die gleiche Menge derselben Säure verwendet wurde, kann der Unterschied nur durch das verschiedene Verhalten von Chlorid und Jodid bedingt sein. Man sieht, dass Chlorid und Bromid übereinstimmen, dass aber das Jodid einen zu niedrigen Wert der Hydrolyse ergibt, was einem zu hohen Wert für $\frac{k_b}{K}$ entspricht. Die Ursache liegt höchstwahrscheinlich in der Oxydation der Jodwasserstoffsäure, da die Lösung, anfangs fast farblos, sich stets während der Versuchsdauer dunkler färbte.

Es wurden auch andere Methoden der Bestimmung der Basenkonstante versucht, sie gaben aber meist unbefriedigende Resultate, da die Stoffe sich in Lösung leicht oxydieren.

Säurekonstanten. In einigen Fällen wurde versucht, die Dissociationskonstante der Säure durch direkte Messung der Wasserstoffionenkonzentration nach der interessanten neuen Methode von Bredig und Fränkel[1]) zu bestimmen. Diese Forscher haben gefunden, dass ausser-

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 525 (1905).

ordentlich kleine Wasserstoffionenkonzentrationen durch die Geschwindigkeit der Katalyse des Diazoessigesters gemessen werden können. Einzelheiten bezüglich der Anwendung dieser Methode in unserer Untersuchung finden sich bei der Anthranilsäure.

Die Dissociationskonstanten der stärkern Säuren wurden aus den Leitfähigkeiten nach Walkers Methode berechnet. Da die meisten dieser Verbindungen die Tendenz haben, sich in Lösung zu oxydieren, wurden unplatinierte Elektroden verwendet, was aber, da sie alle schwache Elektrolyte sind, die Genauigkeit der Messungen nicht beeinträchtigte.

Das bei den Leitfähigkeitsmessungen verwendete Wasser war nach den Angaben von Walker und Cormaell[1]) hergestellt, und es wurde keines verwendet, dessen Leitfähigkeit bei 25° grösser als $1{\cdot}5.10^{-6}$ war.

Zur Herstellung der erforderlichen Natronlauge wurde Natrium in einem abgeschlossenen Gefäss feuchter Luft ausgesetzt. Das so gebildete Hydroxyd wurde in Leitfähigkeitswasser gelöst. Für die Natriumsalze waren natürlich platinierte Elektroden erforderlich.

Verseifung des Methylacetats (Shields' Methode). Wo die Leitfähigkeit zu gering war, wurde die Stärke der Säure durch die Geschwindigkeit gemessen, mit der das Natriumsalz eine Methylacetatlösung verseift[2]). Es wurden verschiedene Versuche gemacht, die Natriumsalze in festem Zustand zu erhalten, um sich von der Anwesenheit äquivalenter Mengen von Säure und Base zu überzeugen. Durch Zufügen von Alkohol und Äther konnte das Natriumsalz aus konzentrierter wässeriger Lösung gefällt werden, aber der Niederschlag war so gelatinös, dass er sich nicht reinigen liess.

Infolgedessen wurden alle in dieser Abhandlung besprochenen Natriumsalzlösungen durch Auflösen einer gewogenen Menge der Säure in eingestellter reiner Natronlauge hergestellt. Zur Methylacetatverseifung wurden Lösungen hergestellt, welche gleich konzentriert in bezug auf Säure, Alkali und Acetat waren. Die Reaktionsgleichung lautet dann:

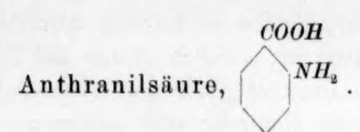
$$kc = \frac{1}{t}\left(\frac{E}{E-x} - 1 - \log_e \frac{E}{E-x}\right),$$

wo $E$ den Anfangstiter, $x$ den in der Zeit $t$ umgesetzten Anteil bedeutet. Die Konstante $k$ für $NaOH$ ist bei 25° in denselben Einheiten etwa 10·5.

Aus $c$ erhalten wir $k_a$ mit Hilfe der Gleichung:

$$k_a = \frac{1{\cdot}2.10^{-14}}{c}.$$

[1]) Journ. Chem. Soc. **77**, 8 (1900). [2]) Shields, Phil. Mag. **35**, 365 (1893).

Anthranilsäure, 

Basenkonstante und Verdünnungsgesetz. Es wurde angenommen, dass das für einfache Basen gültige Verdünnungsgesetz[1]) auch für amphotere Elektrolyte gilt, aber dieser Annahme fehlte die experimentelle Bestätigung durch die Katalysenmethode. Die Hydrolyse des Chlorhydrats der Anthranilsäure wurde infolgedessen bei verschiedenen Verdünnungen nach der Methode von Walker und Wood[2]) — Vergleich der Methylacetatkatalyse — bestimmt.

Wenn das Verdünnungsgesetz gilt, muss das Verhältnis $\frac{k_b}{K}$ unabhängig von der Verdünnung sein, da in diesem Falle für alle Verdünnungen die Gleichung gilt:

$$\frac{\text{(freie Säure) (freie Base)}}{\text{(Salz)}} = \frac{K}{b_b}.$$

Die Resultate waren bei Anthranilsäurechlorhydrat die folgenden ($x$ bezeichnet den hydrolysierten Anteil).

| $v$ | $x$ gefunden | $x$ berechnet für $k_b / K = 110$ |
|---|---|---|
| 2 | 0·122 | 0·126 |
| 5 | 0·187 | 0·191 |
| 10 | 0·255 | 0·260 |
| 20 | 0·350 | 0·345 |
| 50 | 0·498 | 0·484 |

Man sieht, dass das Verdünnungsgesetz nicht genau gilt, aber wenn man zwei nicht zu verschiedene Konzentrationen nimmt, wird der Fehler, den man durch die Annahme der Gültigkeit macht, gering sein.

Wasserstoffionenkonzentration. Eine der auffälligsten Erscheinungen bei den amphoteren Elektrolyten besteht darin, dass die Leitfähigkeit kein direktes Mass der Wasserstoffionenkonzentration bildet.

Bredig und Fraenkel[3]) haben kürzlich eine einfache Methode zur Ermittlung kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen beschrieben, welche auf der Katalyse des Diazoessigesters beruht. Diese monomolekulare Reaktion wird durch Messung des entwickelten Stickstoffs verfolgt. Die im folgenden beschriebenen nach dieser Methode ausgeführten Versuche wurden sämtlich in einem Thermostaten bei 25° ausgeführt.

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. 5, 16 (1890).
[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

Um die Versuche vergleichbar zu machen, wurden in allen Fällen dieselben Volumina verwendet, nämlich 20 ccm der Lösung der zu prüfenden Substanz, 1 ccm Diazoessigester und 2 ccm Äthylalkohol. Der Diazoessigester wurde zur Kontrolle auch gewogen. Während der ersten Minuten nach dem Vermischen wurden keine Ablesungen gemacht.

Anthranilsäure. $n = 32$.

| $t$ | Ablesung | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·80 | — | 22·00 | — |
| 10 | 4·40 | 1·60 | 20·40 | 0·00328 |
| 20 | 5·83 | 3·03 | 18·97 | 0·00321 |
| 42 | 8·50 | 5·70 | 16·30 | 0·00310 |
| 82 | 12·93 | 10·13 | 11·87 | 0·00327 |
| 141 | 17·40 | 14·60 | 7·40 | 0·00336 |
| 232 | 21·15 | 18·35 | 3·65 | 0·00336 |
| $\infty$ | 24·80 | — | — | — |
| | | | | Mittel 0·00325 |

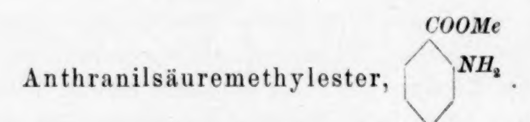
Als Vergleichsmassstab wurden Essigsäure und Benzoesäure unter denselben Bedingungen untersucht.

$^1/_{64}$-norm. Benzoesäure, deren Wasserstoffionenkonzentration $93·7 . 10^{-5}$ beträgt, gab in denselben Einheiten die Konstante 0·0101.

$^1/_{10}$-norm. Essigsäure mit einer Wasserstoffionenkonzentration von $126 . 10^{-5}$ gab die Konstante 0·0166.

Aus dem Vergleich mit der Benzoesäure ergibt sich die Wasserstoffionenkonzentration der $^1/_{32}$-norm. Anthranilsäure zu $30 . 10^{-5}$, aus dem Vergleich mit der Essigsäure zu $25 . 10^{-5}$.

Walker[1]) hat die Wasserstoffionenkonzentration in Anthranilsäurelösungen aus den experimentellen Ergebnissen Winkelblechs berechnet, und es ergibt sich aus seinen Gleichungen für eine $^1/_{32}$-norm. Lösung $27 . 10^{-5}$, während einer gewöhnlichen Säure von gleicher Leitfähigkeit die Wasserstoffionenkonzentration $47 . 10^{-5}$ zukäme. Das Ergebnis steht also mit Walkers Berechnungen in bester Übereinstimmung.




Zur Ermittlung der Stärke der Base wurde das dreimal umkristallisierte Chlorhydrat verwendet.

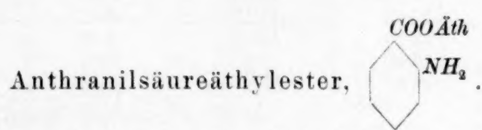
[1]) Loc. cit.

Methylacetatkatalyse. 0·3755 g des Clhorhydrats des Anthranilsäuremethylesters in 20 ccm Wasser.

$v = 10. \quad A = 13{\cdot}61.$

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 3·10 | — | 13·61 | — |
| 2770 | 7·93 | 4·83 | 8·78 | 0·000687 |
| 5490 | 11·00 | 7·90 | 5·71 | 0·000687 |
| 7000 | 12·25 | 9·15 | 4·46 | 0·000692 |
| 7600 | 12·77 | 9·67 | 3·94 | 0·000707 |
| 8370 | 13·15 | 10·05 | 3·56 | 0·000696 |
| | | | | Mittel 0·000694 |

Vergleichslösung. $^1/_{10}$-norm. Gesamtchloridkonzentration, $^1/_{40}$-norm. an freiem $HCl$, $c = 0{\cdot}000749$, Hydrolyse in $^1/_{10}$-norm. Lösung $= 23{\cdot}2\,\%$. $\frac{k_b}{K} = 143$.




Anthranilsäureäthylester.

Methylacetatkatalyse. Das Chlorhydrat dieses Esters ist in Lösung so stark hydrolysiert, und der Ester selbst so schwerlöslich, dass es unmöglich war, mit stärkern Lösungen als $^1/_{100}$-norm. zu arbeiten, und das bei dieser Verdünnung erreichte befriedigende Resultat zeigt, in welch weitem Bereich diese Methode anwendbar ist.

0·0410 g Chlorhydrat des Anthranilsäureäthylesters in 20 ccm Wasser.

$v = 100. \quad A = 27{\cdot}10.$

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·23 | — | 27·10 | — |
| 370 | 2·50 | 2·27 | 24·83 | 0·0001027 |
| 625 | 3·85 | 3·62 | 23·48 | 0·0000999 |
| 710 | 4·33 | 4·10 | 23·00 | 0·0001004 |
| 870 | 5·16 | 4·93 | 22·17 | 0·0001018 |
| 1110 | 6·40 | 6·17 | 20·93 | 0·0001012 |
| 1385 | 7·75 | 7·52 | 19·58 | 0·0001017 |
| | | | | Mittel 0·0001013 |

Vergleichslösung. $^1/_{100}$-norm. an Chlorid, $^1/_{200}$-norm. an freier Salzsäure, Hydrolyse in $^1/_{100}$-norm. Lösung $= 57{\cdot}8$. $\frac{k_b}{K} = 126$.

Monomethylanthranilsäure, $C_6H_4(COOH)(NHCH_3)$.

Basenkonstante. Diese Säure ist so schwerlöslich, dass es sich als notwendig erwies, zur Methylacetatkatalyse mehr Salzsäure zu

nehmen, als der Basenmenge entsprach, und übersättigte Lösungen zu verwenden, um die Versuchsdauer nicht unnötig zu verlängern.

Da die Genauigkeit der Methode hierdurch verringert wird, wurden zwei Versuche mit verschiedenem Verhältnis der Säure- und Basenkonzentration angestellt.

Methylacetatkatalyse.

I. 0·1510 g Monomethylanthranilsäure in 500 ccm $^1/_{20}$-norm. $HCl$.

$v$ für die Base = 50, $v$ für die Säure = 20, $A$ = 19·60.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·90 | — | 19·60 | — |
| 2965 | 12·30 | 9·40 | 10·20 | 0·0000957 |
| 3223 | 12·90 | 10·00 | 9·60 | 0·0000962 |
| 3790 | 14·03 | 11·13 | 8·47 | 0·0000962 |
| 4270 | 14·90 | 12·00 | 7·60 | 0·0000963 |
| 5360 | 16·50 | 13·60 | 6·00 | 0·0000959 |
| 6815 | 18·17 | 15·27 | 4·33 | 0·0000962 |
| | | | | Mittel 0·0000961 |

Vergleichslösung. $^1/_{20}$-norm. an gesamtem Chlorid, 0·036-norm. an freier $HCl$, Mittelwert für $c$ = 0·0000980. $\frac{k_b}{K} = 79·5$.

II. Es wurde eine Lösung von 0·1510 g Monomethylanthranilsäure in 15 ccm $^1/_{10}$-norm. $HCl$ hergestellt und mit Wasser auf 110 ccm verdünnt. Diese Mengen wurden gewählt, weil es die kleinsten Mengen Säure und Wasser waren, in denen die Base beim Abkühlen von der Herstellungs- auf die Versuchstemperatur gelöst blieb.

$v$ für die Base = 110, $v$ für die Säure = 73·3, $A$ = 19·70.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·00 | — | 19·70 | — |
| 5·460 | 6·70 | 5·70 | 14·00 | 0·0000272 |
| 6·935 | 7·87 | 6·87 | 12·83 | 0·0000273 |
| 8·300 | 9·05 | 8·05 | 11·65 | 0·0000275 |
| 8·730 | 9·36 | 8·36 | 11·34 | 0·0000275 |
| 9·750 | 10·14 | 9·14 | 10·56 | 0·0000278 |
| 10·360 | 10·57 | 9·57 | 10·13 | 0·0000278 |
| | | | | Mittel 0·0000275 |

Vergleichslösung. 0·016-norm. an gesamtem Chlorid, $^1/_{100}$-norm. an freier Salzsäure, Mittelwert für $c$ = 0·0000 290. Man berechnet $\frac{k_b}{K}$ aus einem solchen Versuch auf folgende Weise:

| | |
|---|---|
| Angewendete Base | 0·00906-norm. |
| Gesamte angewendete Säure | 0·01364- „ |
| Freie Säure $= \frac{275}{290} \cdot 0·1$ | = 0·00948- „ |
| Anwesendes Salz | 0·00416- „ |
| Anwesende freie Base | 0·00493- „ |

$$\frac{(\text{Freie Säure}).(\text{Freie Base})}{(\text{Salz})} = \frac{0.00943 \cdot 0.00493}{0.00416} = 0.0132 = \frac{K}{k_b}.$$

$$\frac{k_b}{K} = 75.7. \qquad \text{Mittel aus I. und II: } \frac{k_b}{K} = 77.6.$$

Säurekonstante. Monomethylanthranilsäure besitzt ausgesprochenen Säurecharakter, was aus der Tatsache hervorgeht, dass sie mit Phenolphtaleïn als Indikator genau gegen Natronlauge titriert werden konnte. Die Stärke dieser Säure wurde durch Leitfähigkeitsbestimmungen ermittelt. Die dazu verwendeten Lösungen wurden für jede Verdünnung besonders durch Auflösen gewogener Mengen der Säure in 1000 ccm Wasser in einem Kolben aus „Resistenzglas" hergestellt.

| Probe | $v$ | $\mu$ | $100m$ | $100k$ |
|---|---|---|---|---|
| A. | 775 | 21·1 | 5·74 | 0·000451 |
| A. | 1025 | 24·9 | 6·62 | 0·000458 |
| A. | 1510 | 31·1 | 8·16 | 0·000480 |
| B. | 1510 | 30·4 | | |

Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes wurde ebenfalls bestimmt:

| $v$ | 32 | 1024 |
|---|---|---|
| $\mu$ | 68·9 | 78·4 |

Als Wert der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde 80 angenommen, woraus sich für die Säure 378 ergibt. Eine Betrachtung der in Walkers Abhandlung gegebenen Tafeln zeigt nun, dass bei kleinem $k_b$ $a$ und $a$ bei hohen Verdünnungen, wie sie hier angewendet wurden, praktisch identisch sind. Als Wert von $k_a$ für Monomethylanthranilsäure kann dann $0.46 \cdot 10^{-5}$ angenommen werden.

Monomethylanthranilsäuremethylester, $C_6H_4(COOMe)(NHCH_3)$.

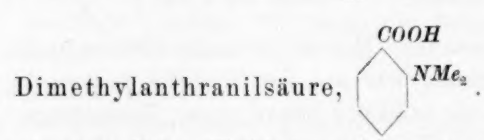
Basenkonstante. Methylacetatkatalyse. 0·8060 g Chlorhydrat wurden in 20 ccm Wasser aufgelöst.

$v = 5. \quad A = 17.10.$

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 5·35 | — | 17·10 | — |
| 37·5 | 7·25 | 1·90 | 15·20 | 0·00137 |
| 85 | 9·35 | 4·00 | 13·10 | 0·00139 |
| 135 | 11·37 | 6·02 | 11·08 | 0·00140 |
| 160 | 12·20 | 6·85 | 19·25 | 0·00139 |
| 183 | 12·95 | 7·60 | 9·50 | 0·00140 |
| 280 | 25·60 | 10·25 | 6·85 | 0·00142 |
| 351 | 17·00 | 11·65 | 5·45 | 0·00141 |
| | | | | Mittel 0·00140 |

Vergleichslösung. $^1/_5$-norm. an Chlorid, $^1/_{100}$-norm. an freier $HCl$.

Mittel für $c = 0{\cdot}001\,70$. $\frac{k_b}{K} = 2780$.




Dimethylanthranilsäure.

Basenkonstante. Diese Verbindung ist zwar als Säure stark genug, um durch ihre Anwesenheit die Titration von Essigsäure mit Phenolphtaleïn zu verhindern, ist aber zu schwach, um selbst mit diesem Indikator titriert werden zu können, so dass bei den Katalysenversuchen *o*-Nitrophenol als Indikator verwendet werden musste.

Methylacetatkatalyse. 0·3300 g Dimethylanthranilsäure in 20 ccm $^1/_{10}$-n. $HCl$. $v = 10$. $A = 28{\cdot}05$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·67 | — | 28·05 | — |
| 701 | 8·00 | 5·33 | 22·72 | 0·00131 |
| 942 | 9·65 | 6·98 | 21·07 | 0·00132 |
| 1185 | 11·20 | 8·53 | 19·52 | 0·00133 |
| 1365 | 12·25 | 9·58 | 18·47 | 0·00133 |
| 2090 | 15·95 | 13·28 | 14·77 | 0·00133 |
| 2380 | 17·20 | 14·53 | 13·52 | 0·00133 |
| 2670 | 18·40 | 15·73 | 12·32 | 0·00134 |
| | | | | Mittel 0·00133 |

Vergleichslösung. $^1/_{10}$-norm. an Chlorid, $^1/_{20}$-norm. an freier $HCl$, Mittel für $c = 0{\cdot}001\,41$, Hydrolyse in $^1/_{10}$-norm. Lösung 47·2%.

$$\frac{k_b}{K} = 23{\cdot}5.$$

Säurekonstante. Dimethylanthranilsäure kristallisiert so gut aus ätherischer Lösung, dass versucht wurde, die Stärke der Säure mit Hilfe der Leitfähigkeit zu bestimmen, aber die Leitfähigkeit sank nach jeder Kristallisation und kam schliesslich der des reinen Wassers zu nahe, um Schlüsse zu gestatten.

Die letzte Messung, welche mit Wasser von der Leitfähigkeit $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-6}$ in einer Zelle mit unplatinierten Elektroden ausgeführt wurde, gab folgendes Resultat:

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 0·0649 | 0·0172 | $3{\cdot}8 \,.\, 10^{-8}$ |

Dass die Dissociationskonstante der Säure nicht von zu vernachlässigender Grösse ist, ging aus der Wirkung auf Indikatoren und aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes hervor, welche nur geringe Hydrolyse andeutete.

Leitfähigkeit des Natriumsalzes.

| $v$ | 32·0 | 1024·0 |
|---|---|---|
| $\mu$ | 67·4 | 80·8 |

Dieser Versuch zeigte, dass die Hydrolyse, wenn auch vorhanden, sehr gering ist. Es wurde auch eine $^1/_{10}$-norm. Lösung der Säure mit Diazoessigester geprüft, aber es entwickelte sich in zwei Stunden keine messbare Menge Stickstoff. Dies ist ein bündiger Beweis dafür, dass diese Säure ausserordentlich schwach ist.

Methylacetatverseifung. Diese Methode eignete sich nicht für diesen Fall, weil die zur Titration der Essigsäure geeigneten Indikatoren mehr oder weniger durch die Dimethylanthranilsäure beeinflusst werden. *o*-Nitrophenol wurde als der verhältnismässig günstigste Indikator verwendet, aber der Erfolg war nicht sehr befriedigend.

Es wurde eine Lösung hergestellt durch Auflösen von 0·258 g der Säure in 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ und Zufügen von 25 ccm $^1/_{10}$-norm. Methylacetatlösung.

$v = 32.$

| $t$ | Titer | $x$ | $kc$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 12·50 | — | — |
| 149 | 11·90 | 0·60 | 0·000066 |
| 222 | 10·63 | 1·87 | 0·000060 |
| 400 | 10·40 | 2·10 | 0·000045 |
| 1380 | 8·80 | 4·70 | 0·000051 |
| | | | Mittel 0·000055 |

Da die Verseifungskonstante für Natronlauge und Methylacetat 10·5 ist, so ergibt sich:

$$\frac{k_a}{K} = \frac{10{\cdot}5}{0{\cdot}000055} = 1{\cdot}9 \,.\, 10^5, \quad k_a = 1{\cdot}9 \,.\, 10^5 \,.\, 1{\cdot}2 \,.\, 10^{-14} = 2{\cdot}3 \,.\, 10^{-9}.$$

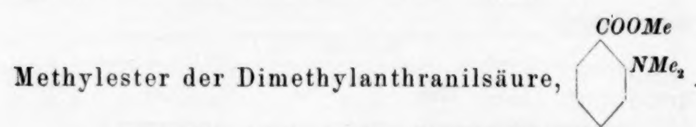
**Physikalische Eigenschaften und Ringbildung.**

Man sieht, dass die Einführung einer zweiten Methylgruppe bei den Orthoamidobenzoesäuren einen ausgesprochenen Abfall der Dissociationskonstante der Säure zur Folge hat.

Anderseits ergab sich in der Metareihe grosse Übereinstimmung zwischen Mono- und Dimethylverbindungen in allen physikalischen Eigenschaften, sowohl in der Löslichkeit und dem Aussehen, als auch in den Dissociationskonstanten der Säure und Base.

Die folgende Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften der Dimethylanthranilsäure verglichen mit denen der verwandten Verbindungen lässt kaum daran zweifeln, dass der Unterschied stereoche-

mischer Natur ist, und dass diese Säure den Betainen näher steht, d. h. eine Tendenz zur Ringbildung besitzt, welche ja bei Orthoverbindungen am ausgesprochensten ist. Zunächst gleicht Dimethylanthranilsäure in ihrem Aussehen vielmehr dem *o*-Benzbetain, als der Anthranil- oder der Monomethylanthranilsäure, denn sie bildet glänzende, durchsichtige Kristalle, wie sie für *o*- und *m*-Benzbetain sehr charakteristisch sind. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Äther, in Übereinstimmung mit den Betainen, nicht aber mit den andern hierhergehörigen Stoffen. Der Schmelzpunkt der Anthranilsäure liegt bei 144°, das Monoderivat schmilzt bei 179°, während das Dimethylderivat bei 70° schmilzt. In der Metareihe sind die Schmelzpunkte des Mono- und Dimethylderivats nur um 4° verschieden. Die Ähnlichkeit mit den Betainen deutet Ringbildung an, und dies würde leicht die Kleinheit der Dissociationskonstante der Säure erklären, da starke Ringbildung und ausgesprochener Säurecharakter unvereinbar sind.




Basenkonstante. Methylacetatkatalyse.

0·862 g des Chlorhydrats dieses Esters wurden in 20 ccm Wasser aufgelöst.

$v = 5. \quad A = 28{\cdot}18.$

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 5·30 | — | 28·18 | — |
| 89·5 | 11·37 | 6·07 | 22·11 | 0·000118 |
| 114 | 13·30 | 8·00 | 20·18 | 0·000128 |
| 118 | 13·60 | 8·30 | 19·88 | 0·000128 |
| 138 | 16·75 | 11·45 | 16·73 | 0·000140 |
| 143 | 17·15 | 11·85 | 16·33 | 0·000142 |
| | | | | Mittel 0·000131 |

Vergleichslösung.

$^1/_5$-norm. an Chlorid, $^1/_{200}$-norm. an freier $HCl$, Mittel für $c = 0{\cdot}0000880$.

$$\frac{k_b}{K} = 3500.$$

Man sieht, dass $c$ hier nur angenähert konstant ist, da es stetig wächst. Eine Wiederholung des Versuches ergab, dass dies eine wirkliche Änderung ist und nicht auf einem Versuchsfehler beruht.

Aus einer andern Versuchsreihe, bei welcher die Proben in einem frühern Stadium der Reaktion entnommen wurden, ergab sich ein etwas höherer Wert für $\frac{k_b}{K}$, nämlich 4200. Diese Erscheinung rührt zweifel-

los daher, dass der Methylester der Dimethylanthranilsäure im Verlauf der Reaktion selbst langsam verseift wird, was das Freiwerden einer entsprechenden Menge Salzsäure zur Folge hat, da bei dieser hohen Verdünnung das entstehende Chlorhydrat der Dimethylanthranilsäure nahezu vollständig hydrolysiert ist. Der Einfluss einer solchen Nebenreaktion wäre gering, wenn das Chlorhydrat des Esters stark hydrolysiert wäre, aber im Falle einer starken Base wird die Wirkung auf den scheinbaren Wert von $\frac{k_b}{K}$ am grössten.

Als Beispiel wollen wir einen Ester betrachten, dessen wirkliches $\frac{k_b}{K} = 7800$ beträgt, und wollen annehmen, dass von dem Ester selbst vor Beginn der Titrationen 1 % verseift wird, dann wird scheinbar $\frac{k_b}{K} = 3100$ sein.

Man kann daher annehmen, dass $\frac{k_b}{K}$ für Dimethylanthranilsäuremethylester gewiss nicht unter 4000 liegt, und aus dem Abfall der Konstanten mit der Zeit lässt sich schätzen, dass der wahrscheinliche Wert zwischen 5000 und 6000 liegt.

*o*-Benzbetain, $C_6H_4\begin{cases}COO\\NMe_3\end{cases}$.

Basenkonstante. Diese Konstante wurde durch Methylacetatkatalyse bestimmt. Es wurde eine Lösung des Chlorhydrats verwendet, welche aus dem reinen Betain und einer äquivalenten Menge Salzsäure hergestellt war.

Methylacetatkatalyse.

0·3760 g Benzbetain in 20 ccm $^1/_{10}$-norm. *HCl*. $v = 10$. $A = 17·00$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·60 | — | 17·00 | — |
| 488 | 4·95 | 2·35 | 14·65 | 0·000132 |
| 790 | 6·30 | 3·70 | 13·30 | 0·000135 |
| 1430 | 8·57 | 5·97 | 11·03 | 0·000132 |
| 1799 | 9·90 | 7·30 | 9·70 | 0·000135 |
| 2020 | 10·48 | 7·88 | 9·12 | 0·000134 |
| 2160 | 10·95 | 8·35 | 8·65 | 0·000135 |
| 2990 | 12·80 | 10·20 | 6·80 | 0·000133 |
| | | | | Mittel 0·000134 |

Vergleichslösung.

$^1/_{10}$-norm. an Chlorid, 0·07-norm. an freier *HCl*, Mittel für $c = 0·000199$, Hydrolyse des *o*-Benzbetainchlorhydrats in $^1/_{10}$-norm. Lösung = 47 %.

$$\frac{k_b}{K} = 23·2.$$

Säurekonstante. *o*-Benzbetain, welches mehrmals aus Alkohol umkristallisiert worden war, zeigte eine beträchtliche Leitfähigkeit, aber fortgesetztes sorgfältiges Umkristallisieren bewirkte eine stetige Erniedrigung, bis die letzte gemessene Leitfähigkeit einer $^1/_{16}$-norm. Lösung nur dreimal so gross wie die des reinen Wassers war.

Es wurde infolgedessen die Methode von Shields angewendet, und da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass die Hydrolyse sehr stark war, wurde reine Natronlauge als Vergleichslösung verwendet:

A. 0·295 g *o*-Benzbetain wurden in 25 ccm $^1/_{16}$-norm. $NaOH$ gelöst, auf 100 ccm verdünnt und mit 100 ccm $^1/_{64}$-norm. Methylacetat vermischt, so dass in der Mischung die Verdünnung für alle Stoffe 128 betrug.

B. 100 ccm $^1/_{64}$-norm. $NaOH$ wurden mit 100 ccm $^1/_{64}$-norm. Methylacetat gemischt, so dass auch hier $v = 128$ war.

| $t$ | Reine $NaOH$ | $NaOH$ mit *o*-Benzbetain |
|---|---|---|
| 0 | 15·50 | 15·50 |
| 8 | 8·85 | — |
| 11 | — | 7·55 |
| 20 | 5·25 | 5·20 |
| 37 | 3·35 | 3·35 |

Daraus geht hervor, dass das gesamte Alkali frei ist, und *o*-Benzbetain keine messbaren Säureeigenschaften besitzt.

*o*-Benzbetainmethylesterhydroxyd, $C_6H_4(COOMe)(NMe_3OH)$.

Stärke der Base. Es wurde versucht, den Grad der Hydrolyse des Jodids in $^1/_5$-norm. Lösung durch Methylacetatkatalyse zu ermitteln, aber sie war zu gering, um auf diese Weise nachgewiesen werden zu können.

Die empfindliche Methode von Bredig und Fränkel gestattet, ausserordentlich kleine Wasserstoffionenkonzentrationen nachzuweisen, aber eine auf die übliche Weise hergestellte Mischung einer $^1/_{50}$-norm. Lösung des Jodids mit Diazoessigester entwickelte keinen Stickstoff. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass die Hydrolyse ganz unbeträchtlich war.

Autosaponifikation des *o*-Benzbetainmethylesterhydroxyds. Eine eisgekühlte Lösung des Jodids $C_6H_4N(CH_3)_3J.COOCH_3$ wurde mit einem abgemessenen Volumen Eiswasser versetzt, in welchem

ein Überschuss von frisch gefälltem, sorgfältig gewaschenem Silberoxyd aufgeschwemmt war.

Nachdem zwei bis drei Minuten lang geschüttelt worden war, wurde von dem Silberoxyd und Jodid abfiltriert. Wurden sehr verdünnte Lösungen verwendet und die Temperatur sehr nahe 0° gehalten, so ergab sich eine fast quantitative Ausbeute an dem Tetramethylderivat. Dieses Hydroxyd beansprucht besonderes Interesse, da es zugleich ein Ester und eine starke Base ist. Die Versuche mit dem Jodid zeigten, dass die Base sehr stark ist, und es zeigte sich, dass sie sich selbst in sehr verdünnter Lösung rasch zersetzt. Da die Endprodukte neutral reagieren, konnte die Reaktion leicht durch Titration verfolgt werden, und es wurde der Beweis dafür erbracht, dass die Zersetzung in der Verseifung des Esters durch das Hydroxylion besteht, welches derselbe Stoff als Base bildet.

Geschwindigkeit der Zersetzung. 100 ccm $^1/_{50}$-norm. Lösung des Tetramethyljodids wurden mit 100 ccm Wasser geschüttelt, welches einen Überschuss an Silberoxyd enthielt, und sofort abfiltriert. Die Temperatur wurde so nahe als möglich an 0° gehalten, und die Lösung befand sich nach dem Filtrieren in einem Gefäss, welches von zerstossenem Eis umgeben war. Die Lösung ergab sich bei der ersten Titration als 0·00995-norm.

| $t$ | Titer | $x$ | $c$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 9·95 | — | — | — |
| 14 | 9·50 | 0·45 | 0·00159 | 0·329 |
| 31 | 8·95 | 1·00 | 0·00156 | 0·278 |
| 103 | 7·50 | 2·45 | 0·00121 | 0·317 |
| 163 | 6·82 | 3·13 | 0·00102 | 0·282 |
| 273 | 5·26 | 4·69 | 0·00086 | 0·321 |
| | | | | Mittel 0·31 |

Wäre die Reaktion monomolekular, so müsste $c$ konstant sein, während man für eine bimolekulare Reaktion:

$$k = \frac{1}{A \cdot t} \cdot \frac{x}{A - x}$$

erhält, wo $A$ die Anfangskonzentration, ausgedrückt in Normalitäten, $x$ den zur Zeit $t$ umgesetzten Bruchteil bedeutet. Die Reaktion ist augenscheinlich bimolekular, wie es für die Reaktion zwischen einem Ester und dem durch die elektrolytische Dissociation der basischen Gruppe entstandenen Hydroxylion zu erwarten ist.

Geschwindigkeit der Zersetzung in Gegenwart von Natronlauge. Um einen Vergleich zwischen der Stärke dieser Base und

der des Natriumhydroxyds zu ermöglichen, wurde ein Versuch unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt, wobei aber die Lösung nicht nur an Esterbase, sondern auch an $NaOH$ $^1/_{100}$-norm. war.

| $t$ | Titer | $x$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 19·65 | — | — |
| 10 | 18·92 | 0·73 | 0·848 |
| 42 | 17·40 | 2·25 | 0·744 |
| 104 | 15·45 | 4·20 | 0·768 |
| 145 | 14·40 | 5·25 | 0·853 |
| 177 | 13·80 | 5·85 | 0·902 |
| | | | Mittel 0·82 |

Die Konstante $k$ wurde wie oben aus der Gleichung:

$$k = \frac{1}{A.t} \cdot \frac{x}{A - x}$$

berechnet.

Daraus geht hervor, dass die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Esterbase selbst verseifte, nur ungefähr halb so gross ist wie diejenige bei Anwesenheit einer äquivalenten Menge Natronlauge. Streng genommen hätte obige Gleichung durch die folgende ersetzt werden sollen, welche beide Reaktionen berücksichtigt:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k_1(A-x)^2 + k_2(A-y)(A-x),$$

wo $A$ die ursprüngliche Konzentration sowohl der Esterbase als des Natriumhydroxyds und $x$ und $y$ die durch die Esterbase, bzw. durch das Natron in der Zeit $t$ verseiften Mengen bedeuten. Die Zahlen sind nicht hinreichend genau, um diese Gleichung zu prüfen, aber es scheint die Annahme begründet, dass $x$ und $y$ ungefähr gleich sind, d. h., dass die Esterbase ebensoviel Hydroxylion liefert wie das Natriumhydroxyd.

Zersetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Methylacetat. Der überzeugendste Beweis dafür, dass das Hydroxyd des *o*-Benzbetainmethylesters wirklich eine starke Base ist, wurde durch seine Einwirkung auf Methylacetat erbracht. Es wurde eine Lösung der Esterbase aus dem Jodid mit Silberoxyd hergestellt und so viel Methylacetatlösung zugesetzt, dass die Lösung an beiden Stoffen $^1/_{100}$-norm. war. Die Lösung wurde sofort filtriert und von Zeit zu Zeit titriert, wobei die Temperatur, wie bei den vorhergehenden Versuchen bei 0° gehalten wurde.

Das Gleichgewicht in dieser Lösung ist so kompliziert, dass kein Versuch gemacht wurde, die Konstante der Reaktion zu berechnen, aber ein Vergleich dieser Zahlen mit den für die Selbstverseifung der

| *t* | Titer | *x* |
|---|---|---|
| 0 | 8·30 | — |
| 10 | 6·63 | 1·67 |
| 20 | 5·78 | 2·52 |
| 36 | 4·65 | 3·65 |
| 71 | 3·20 | 5·10 |
| 97 | 2·55 | 5·75 |
| 1100 | 0·10 | 8·20 |

Esterbasen bei gleicher Temperatur und Konzentration erhaltenen zeigt, dass das Methylacetat rasch durch die Esterbase verseift wurde, welche also Baseneigenschaften besitzt, die sich mit denen des Natrons vergleichen lassen.

Leitfähigkeit des Hydroxyds des *o*-Benzbetainmethylesters. Die Leitfähigkeit dieser Verbindung, verglichen mit der der Natronlauge, bietet einiges Interesse. Es wurde die Konstante der Zelle bei 1° ermittelt, und dann wurden Leitfähigkeitsbestimmungen bei ungefähr dieser Temperatur und unter möglichst gleichen Bedingungen an $^1/_{60}$-norm. Lösungen der Esterbase und des Natrons ausgeführt. Erstere Lösung wurde aus dem Jodid durch Einwirkung von sorgfältig gewaschenem Silberhydroxyd dargestellt und sofort in das Messgefäss filtriert. Der verwendeten Jodidmenge und dem Volumen hätte eine 0·0167-norm. Lösung entsprochen. Eine Titration, welche unmittelbar nach dem Filtrieren ausgeführt worden war, ergab die Konzentration 0·0163-norm.

Leitfähigkeit des Hydroxyds des *o*-Benzbetainmethylesters.

| Zeit nach der Filtration | Temp. | *v* | λ |
|---|---|---|---|
| 3 | 1·2° | 60 | 0·134 |
| 8 | 0·7 | 60 | 0·123 |

Leitfähigkeit der Natronlauge unter denselben Bedingungen.

| Zeit nach der Filtration | Temp. | *v* | λ |
|---|---|---|---|
| 10 | 1·1° | 60 | 0·147 |
| 15 | 0·8 | 60 | 0·133 |

Die Zahlen stimmen hinreichend überein, um zu zeigen, dass Dissociationsgrad und Ionenwanderungsgeschwindigkeit von derselben Grössenordnung sein müssen.

Es mag erwähnt werden, dass es möglich wäre, die Selbstverseifung der Esterbase mittels der Leitfähigkeit zu verfolgen, da die Ester-

base ein starker Elektrolyt ist, während die Produkte, *o*-Benzbetain und Methylalkohol Nichtelektrolyte sind. Bei obigem Versuch fiel die Leitfähigkeit während einer Stunde um etwa $^1/_6$.

*m*-Amidobenzoesäure, $C_6H_4(COOH)(NH_2)$.

Wasserstoffionenkonzentration. Es wurde die Diazoessigestermethode bei verschiedenen Verdünnungen angewendet.

$v = 64.$

| $t$ | Ablesung | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·75 | — | 22·20 | — |
| 33 | 6·28 | 4·53 | 17·67 | 0·00301 |
| 44 | 7·60 | 5·85 | 16·35 | 0·00293 |
| 62 | 9·55 | 7·80 | 14·40 | 0·00303 |
| 91 | 12·10 | 10·35 | 11·85 | 0·00299 |
| 123 | 14·37 | 12·62 | 9·50 | 0·00300 |
| 132 | 15·13 | 13·38 | 8·82 | 0·00304 |
| | | | | Mittel 0·00300 |

$v = 64.$

| $t$ | Ablesung | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·60 | — | 22·40 | — |
| 35 | 6·70 | 5·10 | 17·30 | 0·00320 |
| 40 | 7·25 | 5·65 | 16·75 | 0·00315 |
| 50 | 8·50 | 6·90 | 15·50 | 0·00320 |
| 60 | 9·55 | 7·95 | 14·45 | 0·00317 |
| 80 | 11·37 | 9·77 | 12·63 | 0·00311 |
| 90 | 12·32 | 10·72 | 11·68 | 0·00314 |
| 100 | 13·18 | 11·58 | 10·82 | 0·00316 |
| | | | | Mittel 0·00316 |

$v = 256.$

| $t$ | Ablesung | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·70 | — | 22·40 | — |
| 30 | 6·08 | 3·38 | 19·02 | 0·00236 |
| 40 | 7·00 | 4·30 | 18·10 | 0·00231 |
| 50 | 8·00 | 5·30 | 17·10 | 0·00232 |
| 63 | 9·07 | 6·37 | 16·03 | 0·00231 |
| 84 | 10·78 | 8·08 | 14·32 | 0·00231 |
| 103 | 12·10 | 9·40 | 13·00 | 0·00230 |
| | | | | Mittel 0·00232 |

$v = 512.$

| $t$ | Ablesung | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·50 | — | 24·50 | — |
| 33 | 5·50 | 4·00 | 20·50 | 0·00235 |
| 46 | 7·15 | 5·65 | 18·85 | 0·00247 |
| 61 | 8·70 | 7·20 | 17·30 | 0·00242 |
| 87 | 10·57 | 9·07 | 15·43 | 0·00236 |
| 110 | 12·50 | 11·00 | 13·50 | 0·00235 |
| 121 | 13·23 | 11·73 | 12·87 | 0·00231 |
| | | | Mittel | 0·00238 |

$v = 1024.$

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 3·20 | — | 22·40 | — |
| 70 | 8·70 | 5·50 | 16·90 | 0·00174 |
| 107 | 10·95 | 7·75 | 14·65 | 0·00173 |
| 140 | 12·90 | 9·70 | 12·70 | 0·00176 |
| 176 | 14·57 | 11·37 | 11·03 | 0·00175 |
| 203 | 15·70 | 12·50 | 9·90 | 0·00175 |
| 269 | 17·83 | 14·63 | 7·77 | 0·00171 |
| | | | Mittel | 0·00174 |

Die Konstanten der Essigsäure und der Benzoesäure wurden bereits bei der Besprechung der Anthranilsäure gegeben. Wird Benzoesäure als Vergleichssubstanz gewählt, so ergibt sich für die Wasserstoffionenkonzentration in $^1/_{64}$-norm. $m$-Amidobenzoesäure $28 . 10^{-5}$, auf Essigsäure bezogen $22 . 10^{-5}$. Der von Walker berechnete Wert ist $11{\cdot}8 . 10^{-5}$, während einer gewöhnlichen Säure von gleicher Leitfähigkeit $40{\cdot}8 . 10^{-5}$ zukäme.

Die Differenz zwischen dem beobachteten und gefundenen Wert mag auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Zum Beispiel auf den Einfluss des ionisierten Salzes auf den Diazoessigester. Nach Walkers Theorie muss die Lösung ionisiertes Salz enthalten, da $m$-Amidobenzoesäure ausgesprochene saure und basische Eigenschaften besitzt. Wir wissen ferner nichts über den Einfluss von Nichtelektrolyten oder von Alkohol auf die wässerige Lösung eines amphoteren Elektrolyten.

Es gibt jedoch eine Vergleichsmethode, welche mit geringerer Unsicherheit behaftet ist, und die darin besteht, den Einfluss der Verdünnung auf die Wasserstoffionenkonzentration festzustellen. Hierbei sollten sich die störenden Nebeneinflüsse gleichmässig geltend machen.

Experimentell hatte sich ergeben, dass die Wasserstoffionenkonzentration einer $^1/_{64}$-norm. Benzoesäure ungefähr doppelt so gross ist,

wie bei einer $^1/_{256}$-norm. Lösung, welches Verhältnis dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz für eine gewöhnliche Säure entspricht. Die Abweichung eines amphoteren Elektrolyten von dem einfachen Gesetz geht klar aus der folgenden Tabelle hervor, in welcher die Wasserstoffionenkonzentration für $v = 64$ gleich 100 gesetzt wurde, und die übrigen Zahlen auf diese Basis umgerechnet sind.

| $v =$ | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
|---|---|---|---|---|---|
| Gefunden für *m*-Amidobenzoesäure | 100 | — | 75·3 | 77·1 | 56·5 |
| Berechnet nach Walkers Abhandlung | 100 | 96·7 | 91·0 | 82·2 | 69·8 |
| Berechnet für eine einfache Säure | 100 | 71 | 50 | 35 | 25 |

*m*-Amidobenzoesäuremethylester, $C_6H_4(COOMe)(NH_2)$.

Basenkonstante. Die Stärke der Base wurde auf Grund der durch das Chlorhydrat bewirkten Methylacetatverseifung bestimmt.

Methylacetatkatalyse.

1·870 g Chlorhydrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst.

$v = 2. \quad A = 16·20.$

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 13·70 | — | 16·20 | — |
| 370 | 16·65 | 2·95 | 13·25 | 0·000236 |
| 583 | 18·13 | 4·43 | 11·77 | 0·000237 |
| 1070 | 20·88 | 7·18 | 9·02 | 0·000237 |
| 1320 | 21·95 | 8·25 | 7·95 | 0·000234 |
| 1550 | 22·93 | 9·23 | 6·97 | 0·000236 |
| | | | | Mittel 0·000236 |

Vergleichslösungen.

1. $^1/_2$-norm. an Chlorid, $^1/_{100}$-norm. an freier $HCl$; Mittel für $c = 0·000202$.
2. $^1/_2$-norm. an Chlorid, $^1/_{66·7}$-norm. an freier $HCl$; Mittel für $c = 0·000306$.

$$\frac{k_b}{K} = 3600.$$

Monomethyl-*m*-amidobenzoesäure, $C_6H_4(COOH)(NHMe)$.

Basenkonstante. Wenn irgend möglich, ist es vorzuziehen, die zu Hydrolyseversuchen verwendeten Lösungen aus dem kristallisierten Salz herzustellen, und es wurde deshalb für die Methylacetatverseifung

das dreimal umkristallisierte Jodhydrat der Monomethyl-*m*-amidobenzoesäure verwendet, dessen Darstellung und Analyse am angeführten Orte beschrieben sind.

Methylacetatkatalyse.

0·585 g Jodhydrat in 20 ccm Wasser. $v = 10$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 3·97 | — | 12·85 | — |
| 1103 | 7·30 | 3·33 | 9·52 | 0·000119 |
| 1350 | 7·97 | 4·00 | 8·85 | 0·000120 |
| 1435 | 8·16 | 4·19 | 8·66 | 0·000119 |
| 1593 | 8·50 | 4·53 | 8·32 | 0·000119 |
| 1680 | 8·73 | 4·76 | 8·09 | 0·000120 |
| | | | Mittel | 0·000119 |

Vergleichslösung.

$^1/_{10}$-norm. an Chlorid, $^1/_{200}$-norm. an freier $HCl$, Mittel für $c = 0·000843$,
Hydrolyse in $^1/_{10}$-norm. Lösung $= 7·1\,\%$.

$$\frac{k_b}{K} = 1580.$$

Die Resultate schienen die basische Stärke der Monomethyl-*m*-amidobenzoesäure mit genügender Sicherheit festzulegen, aber da es sich gezeigt hatte, dass die Jodide unter Umständen zu hohe Werte ergeben, wurde ein Versuch mit dem Chlorid ausgeführt.

Da es sich als unmöglich erwies, das Chlorid in reinem, kristallisiertem Zustand zu erhalten, wurde eine abgewogene Menge der Amidosäure in der entsprechenden Menge Salzsäure aufgelöst. Die beiden ersten Versuche ergaben für $^1/_{10}$-norm. Lösung eine Hydrolyse von 16, bzw. 15·2 %, woraus sich für $\frac{k_b}{K}$ ungefähr 350 ergeben würde, während der Versuch mit dem Jodid 1580 ergeben hatte. Da es möglich schien, dass in den Chloridlösungen Oxydation stattgefunden hatte, wurde ein Versuch gemacht, bei welchem sich die Lösung in einer Flasche befand, aus welcher nach jeder Titration die Luft durch Stickstoff vertrieben wurde. Es ergaben sich folgende Resultate.

Methylacetatkatalyse.

0·302 g Monomethyl-*m*-amidobenzoesäure in 20 ccm $^1/_{10}$-norm. $HCl$. $v = 10$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A-x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4·70 | — | 25·20 | — |
| 452 | 9·18 | 4·48 | 20·72 | 0·000184 |
| 677 | 10·98 | 6·28 | 18·92 | 0·000183 |
| 740 | 11·50 | 6·80 | 18·40 | 0·000185 |
| 931 | 13·00 | 8·30 | 16·90 | 0·000186 |
| | | | Mittel | 0·000184 |

**Vergleichslösung.**

$^1/_{10}$-norm. an Chlorid, $^1/_{100}$-norm. an freier $HCl$; Mittel für $c = 0{\cdot}000182$, Hydrolyse in $^1/_{10}$-norm. Lösung $= 10{\cdot}1\,\%$.

$$\frac{k_b}{K} = 900.$$

Die Differenz zwischen den mit dem Jodid und dem Chlorid erhaltenen Werten ist noch immer gross, und es scheint unmöglich, den richtigen Wert genau zu bestimmen.

Da der mit dem Chlorid erhaltene Wert wahrscheinlich zu niedrig, der mit dem Jodid erhaltene zu hoch sein dürfte, wurde für die Berechnung der Säurekonstante aus der Leitfähigkeit $\frac{k_b}{K} = 1000$ angenommen.

Leitfähigkeit und Säurekonstante. Trotz wiederholten Umkristallisierens gelang es nicht, die Monomethyl-*m*-amidobenzoesäure ganz ungefärbt zu erhalten, aber die zur Leitfähigkeitsbestimmung verwendete Probe war fast farblos.

**Leitfähigkeit des Natriumsalzes.**

$v = 32,\ \mu = 69{\cdot}9.$ $v = 1024,\ \mu = 79{\cdot}7.$

Für $\mu_\infty$ wurde 81 und für $\mu_\infty$ der Säure 377 angenommen.

$$\mu'_\infty = 66, \text{ so dass } \alpha = a + \frac{66}{377\,d}.$$

Leitfähigkeit der Monomethyl-*m*-amidobenzoesäure. Das verwendete Wasser hatte eine Leitfähigkeit von $0{\cdot}9.10^{-6}$. Die Lösungen wurden in Glasgefässen hergestellt, von denen bekannt war, dass sie die Leitfähigkeit nicht ändern. $\frac{k_b}{K} = 1000.$

| $v$ | $\mu$ gefunden | $\mu$ berechnet für $k_a = 0{\cdot}8.10^{-5}$ | $k_0.10^{-5}$ gefunden | $k_0$ berechnet für $k_a = 0{\cdot}8.10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|
| 82 | 7·47 | 7·51 | 0·488 | 0·493 |
| 164 | 9·90 | 9·66 | 0·430 | 0·411 |
| 328 | 14·0 | 13·6 | 0·436 | 0·414 |
| 656 | 21·1 | 20·3 | 0·506 | 0·467 |
| 1312 | 32·1 | 31·7 | 0·665 | 0·575 |
| 1312 | 31·6 | | 0·586 | |

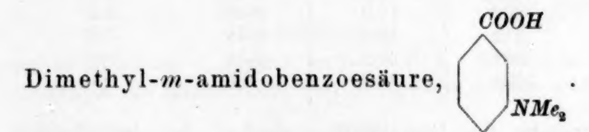
In Anbetracht der Unsicherheit, mit welcher der Wert von $\frac{k_b}{K}$ behaftet ist, kann die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten von $\mu$ als befriedigend betrachtet werden.

Methylester der Monomethyl-*m*-amidobenzoesäure, $C_6H_4$ (COOMe, NHMe)

Obwohl der Ester, wie auch sein Chlorhydrat dargestellt wurden, kann kein Wert für die Basenkonstante des Esters gegeben werden, da dieser zu wenig löslich ist. Versetzt man das Chlorhydrat mit Wasser, so geht die gesamte Salzsäure in Lösung, während der Ester ungelöst bleibt.

Es wurde ein Versuch mit der Löslichkeitsmethode von Löwenherz gemacht, aber ein Liter $^1/_2$-norm. *HCl* löste nur einige Milligramme des Esters. Schliesslich wurde auch Farmers[1]) Methode versucht, wobei als nichtwässeriges Lösungsmittel Benzol verwendet wurde, aber es ging der gesamte Ester in die Benzolphase.

Dimethyl-*m*-amidobenzoesäure,



Basenkonstante. Die für die physikalischen Messungen verwendete Probe wurde aus *m*-Benzbetain dargestellt[2]) und einmal aus Alkohol, zweimal aus Wasser umkristallisiert. Die Stärke der Base wurde mittels der Methylacetatverseifung ermittelt.

Methylacetatverseifung.

0·1650 g Dimethyl-*m*-amidobenzoesäure wurden in 10 ccm $^1/_{10}$-norm. *HCl* gelöst und 5 ccm Wasser zugesetzt. $v = 15$. $A = 15{\cdot}75$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·68 | — | 15·75 | — |
| 508 | 4·45 | 1·77 | 13·98 | 0·0000102 |
| 743 | 5·28 | 2·60 | 13·15 | 0·0000106 |
| 1870 | 8·57 | 5·89 | 9·86 | 0·0000109 |
| 2350 | 9·70 | 7·02 | 8·73 | 0·0000109 |
| | | | Mittel | 0·0000106 |

Vergleichslösung.

$^1/_{15}$-norm. an Chlorid, $^1/_{150}$-norm. an freier *HCl*, $c = 0{\cdot}0000115$.

$$\frac{k_b}{K} = 1630.$$

[1]) Farmer und Warth, Journ. Chem. Soc. **85**, 1713 (1904).

[2]) Gries, loc. cit.

Eine Wiederholung dieser Bestimmung mit einer nach der neuen Methode dargestellten Säure ergab $\frac{k_b}{K} = 1580$, wobei der Versuch in derselben Weise wie oben mit einer $^1/_{10}$-norm. Lösung ausgeführt wurde.

Säurekonstante. Die verwendete Probe war mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes war bei $v = 1024$, $\mu = 77{\cdot}5$, und es wurden daher für $\mu_\infty$ und $\mu'_\infty$ die Werte $(79 + 296) = 375$, bzw. $(375 - 347).2 + 6 = 62$ angenommen. Der bei den Berechnungen verwendete Wert von $\frac{k_b}{K}$ war 1580. Das verwendete Wasser hatte die Leitfähigkeit $1{\cdot}2.10^{-6}$.

| $v$ | $\mu$ gefunden | $k_0$ gefunden | $k_0$ berechnet für $k_a = 0{\cdot}8.10^{-5}$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 8·55 | 0·415 | 0·43 |
| 256 | 11·9 | 0·405 | 0·40 |
| 512 | 17·4 | 0·44 | 0·39 |
| 1024 | 26·9 | 0·54 | 0·45 |
| 1024 | 27·0 | 0·55 | 0·45 |

Die Ursache der Diskrepanz zwischen den berechneten und gefundenen Werten ist in diesem Falle nicht ersichtlich. Sie steht vielleicht mit dem hohen Wert von $\frac{k_b}{K}$ in Zusammenhang.

Dimethyl-*m*-amidobenzoesäuremethylester, [Benzolring mit $COOMe$ und $NMe_2$ in m-Stellung].

Methylacetatverseifung.

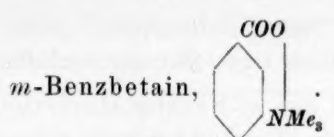
0·864 g des Chlorhydrats wurden in 25 ccm Wasser gelöst. $v = 6{\cdot}25$. $A = 22{\cdot}50$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4·00 | — | 22·50 | — |
| 76 | 7·35 | 3·35 | 19·15 | 0·00092 |
| 119 | 9·06 | 5·06 | 17·44 | 0·00093 |
| 168 | 10·92 | 6·92 | 15·58 | 0·00095 |
| 190 | 11·82 | 7·82 | 14·68 | 0·00097 |
| | | | | Mittel 0·00094 |

Vergleichslösung.

$^1/_8$-norm. an Chlorid, 0·006-norm. an freier $HCl$, $c = 0{\cdot}000111$; die einzelnen Konstanten waren 0·000110; 111; 112; 112.

$$\frac{k_b}{K} = 6000.$$

*m*-Benzbetain, 

Basenkonstante. Da *m*-Benzbetain zerfliesslich ist, wurden für den Verseifungsversuch das Chlorhydrat und Jodhydrat verwendet.

**Methylacetatkatalyse.**

0·861 g Chlorhydrat in 20 ccm Wasser. $v = 5$. $A = 16·20$.

| $t$ | Titer | $x$ | $A - x$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·65 | — | 16·20 | — |
| 71·5 | 6·20 | 3·55 | 12·65 | 0·00151 |
| 76·2 | 6·51 | 3·86 | 12·34 | 0·00155 |
| 92·5 | 7·25 | 4·60 | 11·60 | 0·00157 |
| 97·0 | 7·40 | 4·75 | 11.45 | 0·00155 |
| 139 | 9·14 | 6·49 | 9·71 | 0·00160 |
| | | | | Mittel 0·00156 |

**Vergleichslösung.**

$^1/_5$-norm. an Chloriden, $^1/_{100}$-norm. an freier $HCl$, Mittel $c = 0·00188$,
Hydrolyse des Betainchlorhydrats in $^1/_5$-norm Lösung 4·14 %.

$$\frac{k_b}{K} = 2800.$$

Ein ähnlicher Versuch mit dem Jodhydrat ergab eine Hydrolyse von 3·96 %, bzw. $\frac{k_b}{K} = 3060$. Wahrscheinlich ist der niedrigere Wert richtiger, denn wie schon erwähnt, zeigen Jodide scheinbar einen zu geringen Grad der Hydrolyse.

Säurekonstante. *m*-Benzbetain kristallisiert aus Alkohol, aber infolge seiner grossen Löslichkeit und Zerfliesslichkeit gelang es nicht, die Leitfähigkeit auf ein Minimum zu bringen, sie sank vielmehr nach jeder Kristallisation.

Es wurde in derselben Weise wie beim *o*-Benzbetain die Methylacetatverseifung in drei Lösungen gemessen, welche alle $^1/_{128}$-norm. an $NaOH$ waren, von denen aber eine kein Betain, die zweite ein Äquivalent, die dritte zwei Äquivalente Betain enthielt. Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

| $t$ | Reine $NaOH$ $^1/_{128}$-norm. | $^1/_{128}$-norm. $NaOH$ und $^1/_{128}$-norm. *m*-Benzbetain | $^1/_{128}$-norm. $NaOH$ und $^1/_{64}$-norm. *m*-Benzbetain |
|---|---|---|---|
| 0 | 15·50 | 15·50 | 15·50 |
| 8 | 8·85 | 8·70 | 8·20 |
| 15 | 6·35 | 6·35 | 6·30 |
| 20 | 5·25 | 5·40 | 5·05 |

Augenscheinlich besitzt *m*-Benzbetain gleich den entsprechenden *o*-Verbindungen praktisch keine Säureeigenschaften.

Das Hydroxyd des *m*-Benzbetainmethylesters.

Stärke der Base. Das Jodid reagiert schwach sauer gegen Lackmus, neutral gegen andere Indikatoren. Es konnte jedoch in einer $^1/_{64}$-norm. Lösung mit Diazoessigester keine Hydrolyse nachgewiesen werden, und die Base ist augenscheinlich sehr stark.

Versetzt man eine kalte Lösung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man eine stark alkalische Lösung, welche in wenigen Minuten neutral wurde.

Dieses Hydroxyd hat gleich der entsprechenden *o*-Verbindung eine Basenkonstante von derselben Grössenordnung wie die des Natriumhydroxyds.

**Zusammenstellung der Resultate.**

| | $k_a$ | $k_a / K$ | $k_b$ | $k_b / K$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_4(NH_2)(COOH)$ | $1{\cdot}04 \,.\, 10^{-5}$ | $8{\cdot}6 \,.\, 10^{8}$ | $1{\cdot}3 \,.\, 10^{-12}$ | 110 |
| $C_6H_4(NH_2)(COOMe)$ | — | — | $1{\cdot}7 \,.\, 10^{-12}$ | 143 |
| $C_6H_4(NH_2)(COOEt)$ | — | — | $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-12}$ | 126 |
| $C_6H_4(NHMe)(COOH)$ | $0{\cdot}46 \,.\, 10^{-5}$ | $3{\cdot}8 \,.\, 10^{8}$ | $0{\cdot}94 \,.\, 10^{-12}$ | 77 |
| $C_6H_4(NHMe)(COOMe)$ | — | — | $33{\cdot}6 \,.\, 10^{-12}$ | 2780 |
| $C_6H_4(NMe_2)(COOH)$ | $0{\cdot}00023 \,.\, 10^{-5}$ | $1{\cdot}9 \,.\, 10^{5}$ | $0{\cdot}28 \,.\, 10^{-12}$ | 23·5 |

| | $k_a$ | $k_a / K$ | $k_b$ | $h_b / K$ |
|---|---|---|---|---|
| $NMe_2$, $COOMe$ | — | — | $60.5 \cdot 10^{-12}$ | 5000 |
| $NMe_3$, $COO$ | $< 10^{-14}$ | $< 1$ | $0.28 \cdot 10^{-12}$ | 23.2 |
| $NMe_3OH$, $COOMe$ | — | — | sehr gross | sehr gross |
| $NH_2$, $COOH$ | $1.63 \cdot 10^{-5}$ | $13.5 \cdot 10^{8}$ | $13.3 \cdot 10^{-12}$ | 1110 |
| $NH_2$, $COOMe$ | — | — | $43.6 \cdot 10^{-12}$ | 3600 |
| $NHMe$, $COOH$ | $0.8 \cdot 10^{-5}$ | $6.6 \cdot 10^{8}$ | ca. $12 \cdot 10^{-12}$ | ca. 1000 |
| $NMe_2$, $COOH$ | $0.8 \cdot 10^{-5}$ | $6.6 \cdot 10^{8}$ | $19.4 \cdot 10^{-12}$ | 1600 |
| $NMe_2$, $COOMe$ | — | — | $73 \cdot 10^{-12}$ | 6000 |
| $NMe_3$, $COO$ | $< 10^{-14}$ | $< 1$ | $34 \cdot 10^{-12}$ | 2800 |
| $NMe_3OH$, $COOMe$ | — | — | sehr gross | sehr gross |

($Me = CH_3$; $Et = C_2H_5$.)

# Die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte[1].

## III. Methylierte Aminosäuren.

Von

Prof. **James Walker**, F. R. S.

Den hauptsächlichen Gegenstand der vorliegenden Mitteilung soll die Diskussion der Versuchsresultate bilden, welche Johnston und Cumming[2]) bei der Untersuchung der Affinitätskonstanten methylierter Aminosäuren erhalten haben. Vor der Besprechung dieser amphoteren Elektrolyte sollen jedoch einige allgemeine Regeln erwähnt werden, welche auf die Affinitätskonstanten einfacher Elektrolyte, speziell einfacher Basen anwendbar sind.

Es wird angenommen, dass die Aminobasen und ihre Alkylderivate in wässeriger Lösung mehr oder weniger hydratisiert sind, und dass diese hydratisierte Form das charakteristische $OH'$-Ion bildet. So wird die Basizität wässerigen Ammoniaks hauptsächlich der Dissociation des Ammoniumhydroxyds nach den folgenden Gleichgewichtsgleichungen zugeschrieben.

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'.$$

Wenn wir nun die Dissociationskonstante $k_b$ einer solchen Base aus Leitfähigkeitsmessungen, aus ihrer katalytischen Wirksamkeit oder der Hydrolyse ihrer Salze berechnen, so ist die so erhaltene Konstante nicht die Gleichgewichtskonstante zwischen dem nichtdissociierten Hydroxyd und seinen Ionen, sondern eine Funktion dieser Dissociationskonstante und der Hydratationskonstante[3]). Es ist also die stöchiometrische Vergleichung der Werte für $k_b$ für solche Basen nicht so einfach, wie die entsprechende für $k_a$ für Säuren, da im allgemeinen für letztere keine wesentliche Hydratation angenommen wird. Der Wert der Konstante $k_b$ hängt demnach nicht nur von dem Einfluss der Substituenten auf das Dissociationsgleichgewicht, sondern auch auf das Hydratationsgleichgewicht ab.

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von H. v. Halban.

[2]) Vergl. die vorhergehenden Abhandlungen I. und II.

[3]) Vergl. Walker, Journ. Chem. Soc. **83**, 182 (1903).

Es ist natürlich naheliegend, zu erwarten, dass ein Substituent, welcher die Dissociationskonstante einer Säure erhöht, caeteris paribus die einer Base vermindern wird und umgekehrt; und wir sehen beim Vergleich der Säuren- und Basenkonstanten in der folgenden Tabelle, dass dies im allgemeinen der Fall ist.

| | $X = COOH$ | $X = NH_3OH$ oder $NH_2 + H_2O$ |
|---|---|---|
| | $k_a . 10^5$ | $k_b . 10^5$ |
| $H.X$ | 21·4 | 2·3 |
| $HO.X$ | 0·03 | — |
| $CH_3.X$ | 1·8 | 52 |
| $CH_2Me.X$ | 1·34 | 56 |
| $CHMe_2.X$ | 1·44 | 53 |
| $CMe_3.X$ | 0·98 | 32 |
| $C_6H_5CH_2.X$ | 5·6 | 2·4 |
| $C_6H_5.X$ | 6·0 | 0·00005 |

Auf der einen Seite haben wir die Gruppe der Essigsäure und ihre Methylderivate, auf der andern die Gruppe des Methylamins und seiner *C*-Methylsubstitutionsprodukte. In beiden Gruppen schwanken die Konstanten ein wenig. Im Vergleich zur Ameisensäure und Phenylessigsäure sind die Konstanten der ersten Gruppe bedeutend kleiner; im Vergleich zu den entsprechenden Basen, Ammoniak und Benzylamin, sind die Konstanten der zweiten Gruppe beträchtlich grösser. Da bei den betrachteten Säuren keine Änderung der Hydratation vorliegt, können wir nach der besprochenen allgemeinen Regelmässigkeit annehmen, dass die Hydratation der entsprechenden Basen sich nicht oder nur in geringem Masse ändert.

Betrachten wir nun die Kohlensäure, $HO.COOH$, die zweite der obigen Säuren. Im allgemeinen bewirkt bei den Fettsäuren die Substitution des Wasserstoffs durch Hydroxyl ein deutliches Wachsen der Säurekonstante. Wenn der Grad der Hydratation derselbe bleibt, müssten wir erwarten, dass die Säurekonstante der Kohlensäure, $HO.COOH$, bedeutend grösser sein wird als die der Ameisensäure, $H.COOH$, deren Hydroxylderivat die erstere ist. Wir finden indessen, dass sie nur $^1/_{700}$ des Wertes für die Ameisensäure beträgt. Wir können hieraus den Schluss ziehen, dass in der wässerigen Lösung der Kohlensäure der grösste Teil der gelösten Substanz als $CO_2$ vorhanden ist.

Ähnliche Überlegungen kann man in bezug auf die Basen anstellen. Aus der Tatsache, dass die Säurekonstanten der Benzoesäure und der Phenylessigsäure ungefähr gleich sind, können wir schliessen, dass es keinen merkbaren Einfluss auf die Dissociation der Säure ausmacht, ob die Carboxylgruppe direkt mit dem Benzolkern oder durch die $-CH_2$-

Gruppe damit verbunden ist. Es ist daher wahrscheinlich, dass der direkten oder indirekten Bindung der basischen Gruppe $-NH_2$ (oder $NH_3OH$) an den Benzolkern keine wesentlich verschiedene Dissociation entsprechen wird; wir können daher erwarten, dass Anilin und Benzylamin ungefähr die gleichen Basenkonstanten haben, das erstere vielleicht eine etwas kleinere. Statt dessen finden wir jedoch, dass die Basenkonstante des Anilins nur den $^1/_{50000}$ Teil derjenigen des Benzylamins beträgt. Wir führen daher die Kleinheit der Basenkonstante des Anilins und anderer Derivate, in denen die basische Gruppe direkt mit dem Benzolkern verbunden ist, auf eine sehr starke Verminderung der Hydratation zurück, im Vergleich zu denjenigen Basen, in welchen die basische Gruppe nicht direkt in Verbindung mit dem Benzolkern steht. Dass die starke Verkleinerung der Konstante im erstern Falle nicht direkt auf den Einfluss der Phenylgruppe zurückzuführen ist, wird genügend durch den stark basischen Charakter der Verbindung $C_6H_5.N(Me)_3OH$ bewiesen. Hier ist die Bildung eines Anhydrids unmöglich, und obgleich die basische Gruppe direkt mit dem Benzolkern verknüpft ist, ist die Base ebenso stark wie diejenigen, bei denen die Verbindung eine indirekte ist. Da nun die Alkylderivate des Anilins Werte von $k_b$ haben, welche von derselben Grössenordnung sind, wie derjenige des Anilins selbst, so scheint die Folgerung gestattet, dass alle Substanzen dieser Gruppe ungefähr bis zu einem gleichstarken Grade hydratisiert sind.

Die ersten beobachteten Basen sind alle primär. Bredig[1]) hat nun gezeigt, dass sekundäre Basen höhere Konstanten als die entsprechenden primären haben, wenn die Substituenten Alkyle sind, dass aber merkwürdigerweise die tertiären Basen bedeutend schwächer sind als die sekundären und ungefähr von derselben Stärke als diejenigen, von denen sie sich ableiten. Hier haben wir wahrscheinlich wieder infolge starker chemischer Einflüsse eine Verringerung der Hydratation der tertiären Basen. Die Art der Änderung sei am Ammoniak und seinen Derivaten gezeigt:

| | $k_b . 10^5$ |
|---|---|
| Ammoniak, $NH_3$ | 2·3 |
| Methylamin, $NH_2Me$ | 50 |
| Dimethylamin, $NH(Me)_2$ | 74 |
| Trimethylamin, $N(Me)_3$ | 7·4 |

Bei den quaternären Basen ist die Hydratation notwendig vollständig, und die Basenkonstante ist unvergleichlich grösser, da ja Tetra-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 299 (1894).

methylammoniumhydroxyd eine Base von der Stärke des Kaliumhydroxyds ist.

Bei amphoteren Elektrolyten wird die Frage noch komplizierter, weil wir bei der Betrachtung des Einflusses von Substituenten sowohl auf die Säure als auf die Base Rücksicht zu nehmen haben, und weil ausser der Anhydrisierung der basischen Gruppe im gewöhnlichen Sinne, noch eine Ringbildung[1]) möglich ist, welche sowohl die Basen-, als auch die Säurenkonstante beeinflussen kann[2]). So können amphotere Aminosäuren, in der gewöhnlichen Schreibweise:

$$R\langle{}^{NH_2}_{COOH},$$

in der Lösung im nichtdissociierten Zustand als:

$$R\langle{}^{NH_2}_{COOH}, \quad R\langle{}^{NH_3OH}_{COOH} \quad \text{und als:} \quad R\langle{}^{NH_3}_{CO}$$

existieren, ohne dass wir imstande wären, zwischen diesen verschiedenen Formen zu unterscheiden. Die weitere Komplikation durch Annahme eines Zwitterions:

$$R\langle{}^{NH_3^{\cdot}}_{COO'}$$

braucht nicht betrachtet zu werden, da bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über amphotere Elektrolyte, diese Annahme nicht zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen nötig ist.

Bei der Betrachtung der Konstanten der amphoteren Elektrolyte müssen wir daher stets daran denken, dass eine Ringschliessung sowohl den Wert der Säure-, als den der Basenkonstante verkleinern wird, und versuchen, diesen störenden Faktor beim Vergleich der Konstanten der Abkömmlinge der Aminosäuren zu berücksichtigen.

Ich habe schon an zahlreichen Beispielen[3]) gezeigt, dass im allgemeinen der primäre Effekt bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe in einer Verkleinerung der Säurekonstante besteht. Dies ist ersichtlich bei den Methylderivaten der Essigsäure, die auf Seite 601 zusammengestellt sind. Dagegen bedingt die Methylierung des Ammoniaks, wenigstens bis zum Dimethylamin, eine Vergrösserung der Basenkonstante.

---

[1]) **Sakurai**, Proc. Chem. Soc. 90 (1894); 38 (1896).

[2]) **R. Wegscheider**, Sitzungsbericht der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien 114, IIb. (1905).

[3]) Journ. Chem. Soc. 77, 397 (1900).

Es wäre daher zu erwarten, dass die Einführung einer Methylgruppe in eine Aminosäure eine Erhöhung der Basenkonstante und eine geringe Erniedrigung der Säurenkonstante bewirken würde. Wenn jedoch die Substitution die Neigung zur Ringbildung vergrössern oder die basische und saure Gruppe einander nähern würde, so bestünde die sekundäre stereochemische Beeinflussung in einer Verminderung sowohl der Säuren-, als auch der Basenkonstante[1]. Da die Einführung einer Methylgruppe in ein primäres Amin nicht mit einer starken Vergrösserung der Basenkonstante verbunden ist, so sollten wir als den primären Einfluss einer ähnlichen Substitution an einem amphoteren Elektrolyten weder eine grosse Veränderung von $k_a$, noch von $k_b$ erwarten. Der sekundäre Einfluss der stereochemischen Näherung der aktiven Radikale kann indessen viel grösser sein, da wir wissen, dass bei den zweibasischen Säuren die Verstärkung der Acidität jeder Carboxylgruppe durch die andere im allgemeinen stark durch den stereochemischen Einfluss eingeführter Methylgruppen vergrössert wird[2].

Bei den drei Aminobenzoesäuren sollten wir annehmen, dass der Einfluss jedes aktiven Radikals auf das andere bei der *o*-Säure am stärksten sein würde und am schwächsten bei der *p*-Säure. In der folgenden Tabelle sind die Konstanten für diese Substanzen und ihre Methylderivate zusammengestellt.

| | Ortho | | Para | |
|---|---|---|---|---|
| | $k_a \cdot 10^5$ | $k_b \cdot 10^{12}$ | $k_a \cdot 10^5$ | $k_b \cdot 10^{12}$ |
| Amidobenzoesäure | 1·4 | 1·3 | 1·2 | 2·5 |
| Monomethylderivat | 0·46 | 0·9 | 0·92 | 1·7 |
| Dimethylderivat | 0·00023 | 0·28 | 0·94 | 3·2 |

Die Derivate der *p*-Säure zeigen ein leichtes Fallen der Säurekonstante, und vom ersten bis zum letzten Glied ein schwaches Ansteigen der Basenkonstante. Hier scheint der stereochemische Einfluss (einschliesslich der Änderung der Ringschliessung) fast nicht vorhanden zu sein, und der primäre Einfluss der Methylgruppen ist augenfällig. Bei der *o*-Serie haben wir im Gegenteil ein sehr deutliches Fallen der Säurekonstante beim Übergang vom ersten zum zweiten Glied und eine ungeheuere Verkleinerung beim Übergang vom zweiten zum dritten. Der Abfall der Basenkonstante ist weniger deutlich und regelmässiger.

Der auffallend kleine Wert von $k_a$ bei der Dimethylorthoamido-

[1]) Vergl. Winkelblech, Diese Zeitschr. **36**, 588 (1901).

[2]) Vgl. Bone, Sudborough, Sparkling, Journ. Chem. Soc. **85**, 540 (1904).

benzoesäure ist wahrscheinlich durch die Ringbildung bedingt[1]). Eine ähnliche Verkleinerung der Basenkonstante durch die Ringbildung ist nicht zu erwarten, da die basische Gruppe, welche an der Ringbildung teilnimmt, wenn sie direkt an den Benzolkern gebunden ist, fast ganz anhydrisch sein muss (vgl. Seite 602).

Die Metaderivate gleichen mehr den Para-, als den Orthoverbindungen.

| | $k_a \cdot 10^5$ | $k_b \cdot 10^{12}$ |
|---|---|---|
| **Metaamidobenzoesäure** | 1·6 | 13 |
| **Monomethylderivat** | 0·8 | 12 |
| **Dimethylderivat** | 0·8 | 19 |

Eigentümlich ist ihnen der verhältnismässig grosse Wert der Basenkonstanten.

Beim Glykokoll ist zu erwarten, dass sich die basische und saure Gruppe infolge ihrer Nähe stark beeinflussen und neutralisieren. Wir finden diese Erwartung sehr ausgesprochen bei den Säurekonstanten bestätigt, welche nur etwa $^1/_{50000}$ derjenigen der entsprechenden Amidobenzoesäuren betragen.

| | $k_a \cdot 10^5$ | $k_b \cdot 10^{12}$ |
|---|---|---|
| **Amidoessigsäure** | 0·000034 | 2·9 |
| **Monomethylderivat** | 0·000013 | 1·8 |
| **Dimethylderivat** | 0·000014 | 1·1 |

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Werte der Säurekonstanten in der Amidoessigsäurereihe noch kleiner als bei der *o*-Dimethylamidobenzoesäure sind, was auf noch ausgesprochenere Ringbildung deutet. Die unmittelbare Wirkung der Einführung einer basischen Gruppe in die Essigsäure könnte wohl kaum in der Erniedrigung der Säurekonstante von $1·8.10^{-5}$ auf $3·4.10^{-10}$ bestehen, denn die Einführung einer Amidogruppe in Orthostellung zur Carboxylgruppe der Benzoesäure erniedrigt deren Konstante nur auf ungefähr ein Viertel ihres Wertes, nämlich von $6·0.10^{-5}$ auf $1·4.10^{-5}$.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die relativ geringe Erniedrigung der Konstante der Benzoesäure auf geringe oder gar nicht vorhandene Ringbildung bei der *o*-Amidobenzoesäure deutet, und man kann im allgemeinen schliessen, dass, wenn die Säurekonstante einer Amidocarbonsäure beträchtlich kleiner als $10^{-5}$ ist, dies auf Ringbildung zurückzuführen ist.

Eine Betrachtung der Ester der Amidosäuren hilft bis zu einem gewissen Grade die Wirkung der Hydratation und Ringbildung auf die Basenkonstanten dieser Säuren erkennen.

---

[1]) Vergl. Cumming, loc. cit. S. 583.

Ist die Carboxylgruppe einer Amidogruppe verestert, so kann keine Ringbildung stattfinden, d. h.:

$$R\langle^{NH_2}_{COOMe}$$

kann sich durch Auflösen in Wasser nicht in:

$$R\langle^{NH_2Me}_{COO}$$

umwandeln. Wir können daher durch Vergleich der Basenkonstante der Säure und ihres Esters einigen Aufschluss über den Zustand der Säure in Lösung erhalten.

Die voraussichtliche Wirkung des Ersatzes der Gruppe *COOH* durch *COOMe* kann aus der Betrachtung des Einflusses erschlossen werden, den dieselbe Substitution bei zweibasischen Säuren hat.

Ich habe an anderer Stelle[1]) gezeigt, dass der Ersatz einer Carboxylgruppe durch *COOÄth* oder *COOMe* in einer zweibasischen Säure die Säurekonstante der letztern ungefähr auf die Hälfte erniedrigt, vorausgesetzt, dass die beiden Carboxylgruppen einander in der ursprünglichen Säure nicht stark stereochemisch beeinflussen. Wegscheider[2]) leitete in einer theoretischen Besprechung dieser Frage die Beziehung:

$$K = 2k$$

für eine symmetrische zweibasische Säure ab, wo $K$ die beobachtete Konstante der Säure, $k$ die Konstante jeder einzelnen Carboxylgruppe bedeutet. Wenn daher die Konstante der Estersäure halb so gross ist, wie die der zweibasischen Säure, müssen wir schliessen, dass der Einfluss einer *COOMe*-Gruppe auf eine Carboxylgruppe gleich dem einer zweiten Carboxylgruppe ist.

Oder anders ausgedrückt: Sind die beiden Carboxylgruppen einer zweibasischen Säure genügend weit voneinander entfernt, um einander nicht stereochemisch zu beeinflussen, dann ist der doppelte Wert der Konstanten der zweibasischen Säure einfach durch die doppelte Zahl ionisierbarer Carboxylgruppen in der Lösung verursacht, da die bei der Berechnung der Konstanten gebrauchten Konzentrationen (oder Verdünnungen) molekulare und nicht äquivalente Konzentrationen, bzw. Verdünnungen sind[3]). Kurz, wenn wir mit äquivalenten, statt mit mole-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 696 (1892).

[2]) Monatshefte f. Chemie **16**, 153 (1895); **23**, 346 (1902).

[3]) Für Vergleichszwecke wäre es besser, sich stets auf äquivalente, statt aur molekulare Konzentrationen zu beziehen, mindestens wenn die mehrbasischen Säuren symmetrisch oder nahezu symmetrisch sind. Es sollten also die Ostwaldschen

kularen Verdünnungen rechnen, wird die Dissociationskonstante einer zweibasischen Säure ebensogross sein, wie die einer einbasischen von gleicher Struktur. Die Konstante der Korksäure:

$$COOH.CH_2.CH_2.CH_2 \vdots CH_2.CH_2.CH_2COOH$$

ist $k = 0{\cdot}0000296$. Die der Buttersäure, $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$, ist 0·0000149. Substituieren wir nun in der für die geltende Gleichung:

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = 0{\cdot}0000296$$

die äquivalente Verdünnung $v' = 0{\cdot}5$ für die molekulare Verdünnung $v$, so erhalten wir:

$$\frac{m^2}{(1-m)v'} = 0{\cdot}0000148,$$

also eine Konstante, welche mit der der Buttersäure praktisch identisch ist. Wir können also annehmen, dass in der Korksäure die Carboxylgruppen einander nicht im geringsten verstärken.

Die Dissociationskonstante der Bernsteinsäure:

$$COOH.CH_2 \vdots CH_2.COOH$$

ist 0·000068, die der Essigsäure, $CH_3COOH$, ist 0·000018 auf molekulare Verdünnungen bezogen. Die Konstante der Bernsteinsäure, auf äquivalente Verdünnung reduziert, ist 0·000034. Sie ist grösser als die der Essigsäure, und wir können daraus schliessen, dass die Carboxylgruppen in der Bernsteinsäure einander wesentlich verstärken.

Was nun die Estersäuren anbelangt, so hat Äthylkorksäure die Konstante $k = 0{\cdot}0000146$. Dieser Wert kommt dem einer äquivalenten Korksäurelösung sehr nahe, wie wir erwarten durften, da wir gesehen haben, dass die Carboxylgruppen der Korksäure einander nicht verstärken, sondern dass jede nur den schwach positiven Charakter der langen Kohlenwasserstoffkette neutralisiert. Letztere Wirkung wird durch die Gruppe *COOÄth* in gleichem Grade hervorgebracht.

Wir haben eben gesehen, dass bei der Bernsteinsäure die Carboxylgruppen einander verstärken. Es ist daher zu erwarten, dass in der Estersäure:

$$COOÄth.CH_2.CH_2.COOH$$

die Gruppe *COOÄth* einen Einfluss auf die freie Carboxylgruppe ausübt. Vergleichen wir äquivalente Konzentrationen, so sind die Konstanten:

| Säure | $k.10^5$ |
|---|---|
| $H.CH_2COOH$ | 1·8 |
| $COOÄth.CH_2.CH_2COOH$ | 3·0 |
| $^1/_2(CH_2COOH)_2$ | 3·4 |

Affinitätskonstanten zweibasischer Säuren durch 2, die dreibasischer durch 3 usw. dividiert werden, um einen Vergleich mit einbasischen Säuren zu ermöglichen.

Der Einfluss der Gruppe *COOÄth* ist hier zwar geringer, aber nur wenig geringer als der der Carboxylgruppe.

Im allgemeinen können wir sagen, dass in Fällen, wo die Carboxylgruppen einander nur wenig verstärken, die Gruppen *COOÄth, COOMe* und *COOH* praktisch denselben Einfluss auf eine Carboxylgruppe haben. Findet dagegen, wie bei der Malonsäure oder bei der Maleïnsäure, eine sehr grosse Verstärkung statt, so ist der Einfluss der Estergruppe viel geringer als der der Carboxylgruppe[1]).

Wenden wir nun diese Ergebnisse auf die Betrachtung amphoterer Elektrolyte an, so sollten wir erwarten, dass, wo die sauren und basischen Gruppen keinen starken stereochemischen Einfluss aufeinander ausüben, die Esterifikation der Säure keine oder nur eine geringe Änderung des Wertes der Basenkonstante bewirken sollte, natürlich vorausgesetzt, dass der Grad der Hydratation nicht verändert wird. Wir haben bereits abgeleitet, dass die gegenseitige Beeinflussung der sauren und basischen Gruppen bei der *p*-Amidobenzoesäure nur gering ist. Es sollte also die Differenz zwischen den Basenkonstanten dieser Säuren und ihrer Ester nur gering sein.

Parareihe.

| | Säure $k_b \cdot 10^{12}$ | Ester $k_b \cdot 10^{12}$ |
|---|---|---|
| Amidobenzoesäure | 2·5 | 2·4 |
| Monomethylderivat | 1·7 | 2·1 |
| Dimethylderivat | 3·2 | 3·3 |

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die Forderungen der Theorie vollkommen erfüllt sind, und dass die Substitution der Säuregruppe den basischen Teil des Moleküls nur in geringem Grade beeinflusst.

Betrachten wir nun die Orthoreihe, wo der stereochemische Einfluss grösser ist.

Orthoreihe.

| | Säure $k_b \cdot 10^{12}$ | Ester $k_b \cdot 10^{12}$ |
|---|---|---|
| Amidobenzoesäure | 1·3 | 1·7 |
| Monomethylderivat | 0·94 | 33 |
| Dimethylderivat | 0·28 | 60 |

Bei den Methylderivaten ist die Differenz zwischen den Konstanten der Säure und des Esters gross, da aber die Differenz bei der Anthranilsäure selbst gering ist, sind wir geneigt, die bei den Derivaten beobachtete grössere Differenz eher einer erhöhten Hydratation, als dem

[1]) Vgl. Wegscheider, loc. cit.

direkten Einfluss des Ersatzes der Säure- durch die Estergruppe zuzuschreiben.

So weit die zur Verfügung stehenden Zahlen ein Urteil gestatten, scheint die Metareihe in bezug auf das Verhältnis zwischen Säure und Ester eine Zwischenstellung einzunehmen.

Metareihe.

| | Säure $k_b . 10^{12}$ | Ester $k_b . 10^{12}$ |
|---|---|---|
| Amidobenzoesäure | 13·3 | 43·6 |
| Monomethylderivat | 12·1 | — |
| Dimethylderivat | 19·4 | 72·6 |

Die Daten für die Glykokollreihe sind etwas spärlich, da es nicht gelang, die Ester des Sarkosins und des Dimethylglykokolls nach den Methoden darzustellen, welche sich bei der Darstellung der oben besprochenen Ester brauchbar gezeigt hatten. Es unterliegt jedoch kaum einem Zweifel, dass hier die Esterifikation eine bedeutende Vergrösserung der Basenkonstante zur Folge hat. So haben wir z. B. beim Glykokoll:

| | Säure $k_b . 10^{12}$ | Ester $k_b . 10^{12}$ |
|---|---|---|
| Glykokoll | 2·9 | 220 |

Es stehen also die theoretischen Folgerungen bezüglich des Verhältnisses der Konstanten von Amidosäuren und ihren Estern in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Bei der Betrachtung der Betaine finden wir, dass, während die basischen Eigenschaften in einigen Fällen noch deutlich vorhanden sind, die sauren Eigenschaften nahezu vollständig fehlen.

Betaine.

| | $k_a . 10^{12}$ | $k_b . 10^{12}$ |
|---|---|---|
| Betain | ca. 0·01 | 0·87 |
| *o*-Benzbetain | „ 0·01 | 0·28 |
| *m*-Benzbetain | „ 0·01 | 33·9 |
| *p*-Benzbetain | „ 0·01 | 32·3 |

Hier zeigt sich wieder deutlich der stereochemische Einfluss: Betain und *o*-Benzbetain sind viel schwächere Basen als *m*-Benzbetain und *p*-Benzbetain.

Die hydratisierte Form eines Betains ist $R\begin{cases} NMe_3OH \\ COOH \end{cases}$, worin die basische Gruppe quaternär und daher sehr stark ist; anderseits gehört die Säuregruppe dem gewöhnlichen, verhältnismässig schwachen Typus an. Selbst hier, wo die Ringbildung so stark ist, dass die Säureeigen-

schaften fast ganz verschwunden sind, bleiben die basischen Eigenschaften infolge der Stärke der freien basischen Gruppe in messbarem Grade bestehen. Der stark basische Charakter der quaternären Gruppe geht aus den Beobachtungen Dr. Cummings[1]) über die Selbstverseifung des Esters $o\text{-}C_6H_4 \langle {NMe_3OH \atop COOMe}$ und über die Einwirkung dieses Esters auf Methylacetat hervor, welches durch diesen Ester mit einer Geschwindigkeit verseift wird, welche derjenigen vergleichbar ist, die man durch Verwendung einer Natronlauge von äquivalenter Konzentration erhält.

Die Chloride und Jodide dieser Betainester zeigten alle gegen Lackmus schwach saure Reaktion. Dies überrascht im ersten Augenblick, da diese Stoffe selbst keine Säuregruppe haben, und da Salze so starker Basen in ihren wässerigen Lösungen keine nennenswerte Hydrolyse erleiden können. Man darf jedoch nicht vergessen, dass diese Stoffe als Ester der Verseifung unterliegen, wenn sie in Wasser gelöst werden, und dass sich dann geringe Mengen der entsprechenden Säuren bilden[2]) (bzw. des Betainsalzes). Diese ist aber das Salz einer so schwachen Base, dass bei grossen Verdünnungen praktisch vollständige Hydrolyse unter Bildung des Betains und der starken Mineralsäure stattfindet. Die auf diese Weise entstehenden Spuren von Mineralsäure würden die schwachsaure Reaktion der Lösungen vollkommen erklären.

Wahrscheinlich ist die beobachtete Methylacetatkatalyse des Betainäthylesterchlorids[3]) mindestens teilweise auf dieselbe Ursache zurückzuführen, da der beobachtete Wert von $k_b$, $10^{-11}$ wahrscheinlich viel kleiner ist, als der der wirklichen Basenkonstante des Betainäthylesterhydroxyds.

---

[1]) Loc. cit. 589.
[2]) Cumming, loc. cit. 585.
[3]) Johnston, loc. cit. S. 571.

# Untersuchungen über die Absorption von Stickgas und Wasserstoff durch wässerige Lösungen.

Von

**G. Hüfner.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Wenn eine Flüssigkeit, wie Wasser, gleichzeitig feste und gasförmige Substanzen zu lösen vermag, so gilt im allgemeinen die Regel, dass, falls chemische Wirkungen ausgeschlossen sind, ihr Lösungsvermögen für Gase abnimmt, je mehr sie bereits feste Substanz gelöst enthält. Ich habe diese Regel, angeregt namentlich durch ihr physiologisches Interesse, zunächst durch Versuche mit reinem Stickstoff geprüft, den ich der Reihe nach erst durch reines Wasser, sodann durch wässerige Lösungen von Traubenzucker von verschiedener Konzentration, ferner durch solche einiger anderer Zuckerarten, endlich durch wässerige Lösungen zweier Aminoäuren und zweier Säureamide in einem geeigneten Apparate absorbieren liess. Die Absorption geschah in allen Fällen bei der gleichen Temperatur, und zwar bei ungefähr 20°. Trotzdem der Absorptionskoeffizient des Stickstoffs für Wasser sehr klein, selbst noch kleiner als derjenige des Wasserstoffs ist, wurde zunächst doch das erstere Gas gewählt; einmal, da es sich leicht in grossen Mengen rein, auch argonfrei, darstellen lässt, und da es zweitens nach allgemeiner Erfahrung völlig indifferent, d. h. ohne alle chemische Wirkung auf das Lösungsmittel und die gelösten Substanzen ist.

Die Darstellung desselben geschah nach bekannter Vorschrift durch Erwärmen einer wässerigen Lösung, die salpetrigsaures Kalium, schwefelsaures Ammonium und dichromsaures Kalium in bestimmtem Verhältnis nebeneinander enthält, und das entwickelte Gas musste, ehe es zu dauerndem Vorrat in einem grossen, mehrere Liter fassenden Gasometer über Quecksilber aufgefangen wurde, zuvor noch eine Waschflasche passieren, die mit starker Kalilauge beschickt war.

Das Absorptiometer, das zu diesen Versuchen diente, ist schon

einige Male in physiologischen Zeitschriften[1]) beschrieben worden. Hier sei nur so viel wiederholt, dass dasselbe im wesentlichen aus zwei Teilen besteht; 1. einem mit Hähnen versehenen gläsernen Kugelapparat, dessen eine Kugel, die ca. 410 ccm fasst, mit der gasfreien Flüssigkeit, dessen andere, von ungefähr 210 ccm Inhalt, mit dem zu absorbierenden Gase gefüllt wird; und 2. einem langen Manometer, mit welchem der Kugelapparat zum Zwecke der Messung des Gasdrucks mittels luftdichter Verschraubung verbunden werden kann. Das ganze Absorptiometer ist in einem grossen, aus Eisen und Glas zusammengefügten Wasserständer befestigt, dessen Glasfenster bequem die Ablesung des Quecksilberstandes in den Röhren gestatten. In dem Wasserständer ist ausserdem ein Thermometer und ferner eine Vorrichtung untergebracht, die es ermöglicht, Flüssigkeit und Gas im Kugelapparate unter Wasser tüchtig durcheinander zu schütteln.

Über den Gebrauch des Apparats und über die Berechnung des Absorptionskoeffizienten aus den beobachteten Daten brauche ich hier nichts zu sagen. Dagegen dürften einige Bemerkungen über die genaue Bestimmung des Druckes, unter dem das Gas im einzelnen Falle stand, am Platze sein; da, wie das Beispiel folgender kleinen Rechnung zeigt, selbst schon Schwankungen desselben im Betrage von 0·5 mm Quecksilber verhältnismässig bedeutende Änderungen im Werte des gesuchten Absorptionskoeffizienten zur Folge haben.

In einem der Versuche zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten des Stickstoffs für reines Wasser bei der Temperatur 20·23° war z. B. $V_{0b}$, d. h. das auf 0° und 760 mm Druck berechnete Anfangsvolumen des Gases, = 213·63 ccm; das am Ende des Versuchs restierende Volumen, $V'_{0b}$, ebenso reduziert, = 207·66 ccm; folglich das absorbierte Gasvolumen, $v$, = 213·63 — 207·66 = 5·97 ccm. Nun betrug aber der Druck des Gases am Ende des Versuchs 695·5 mm und das Volumen der absorbierenden Flüssigkeit 409·94 ccm. Demnach war der Absorptionskoeffizient nach Bunsen $= \frac{5{\cdot}97 . 760}{695{\cdot}5 . 409{\cdot}94} = 0{\cdot}01591$. Wäre der Druck am Ende des Versuchs aus irgend einem Grunde, z. B. infolge der Annahme eines zu hohen Tensionswertes des Wasserdampfes, zu niedrig, z. B. = 695·0 anstatt = 695·5, bestimmt worden, so würde das restierende Volumen $V'_{0b}$, nach der Reduktion auf 0° und 760 mm, = 207·51 ccm, das absorbierte Volumen $v$ demnach = 213·63 — 207·51

[1]) Vgl. namentlich die Beschreibung im Archiv f. Anatomie und Physiologie, Physiolog. Abtlg. 1894, S. 191 ff.

$= 6{\cdot}12$ ccm und $\alpha = \frac{6{\cdot}12.760}{695.409{\cdot}9} = 0{\cdot}01633$ gefunden worden sein, also um $2{\cdot}6\%$ grösser als im ersten Falle.

Da meine Versuche den Zweck hatten, festzustellen, in welchem Grade der Absorptionskoeffizient des Stickstoffs für eine wässerige Lösung durch die Konzentration[1]) derselben beeinflusst wird, so kam es für die genaue Bestimmung des Druckes wesentlich mit darauf an, die Tension zu erfahren, die der Wasserdampf über der benutzten Lösung in jedem einzelnen Falle ausübt.

Mit Hilfe der von Raoult gegebenen Formel:

$$\frac{p - p'}{p} = c \frac{n}{N + n},$$

worin $p$ die Tension des Dampfes, die über dem reinen Lösungsmittel, $p'$ diejenige, die über der Lösung herrscht, $n$ die Zahl der Molekeln gelöster Substanz, $N$ diejenige der Molekeln des Lösungsmittels und endlich $c$ einen Proportionalitätsfaktor bedeutet, dessen Wert durchschnittlich 1·02 beträgt, lässt sich $p'$ bekanntlich ziemlich genau berechnen. Der Wert desselben, ausgedrückt in mm Quecksilber, beträgt für die Temperatur von rund 20°, wenn $n = 1$ und $N = \frac{1000}{18} = 55{\cdot}5$, da $p = 17{\cdot}391$ ist[2]), 17·077 mm. Der Partiardruck des Stickstoffs ist also nach dem Schütteln mit der Lösung um 0·314 mm höher, als nach dem Schütteln mit reinem Wasser.

Meist ist aber noch eine weitere Korrektur vonnöten. Löst man nämlich 1 g-Molekel Traubenzucker (= 180 g) in 1 Liter Wasser von 20°, so tritt eine Vergrösserung des Volumens bis auf ungefähr 1100 ccm ein, und jetzt ist es dieses letztere Volumen, in dem eine g-Molekel Traubenzucker neben 55·5 g-Molekeln Wasser enthalten ist. Dampft man, um eine Normallösung herzustellen, diese 1100 ccm bis auf 1000 ein, so sind jetzt im Liter der Lösung nicht mehr 55·5, sondern etwa nur noch $55{\cdot}5 . \frac{10}{11} = 50{\cdot}5$ g-Molekeln Wasser enthalten. Wenn aber $N = 50{\cdot}5$, so ist $p' = 17{\cdot}047$ mm, wodurch der Partiardruck des reinen Stickstoffs nunmehr im ganzen um $17{\cdot}391 - 17{\cdot}047 = 0{\cdot}344$ mm gegenüber dem über reinem Wasser — immer die gleiche Temperatur von 20° angenommen — erhöht wird.

[1]) Das Wort „Konzentration" hier im alten Sinne genommen, wonach es lediglich die Gewichtsmenge fester Substanz, ausgedrückt in Grammen bedeutet, die in 1 ccm der Lösung enthalten ist, — nicht aber die Menge der im Liter vorhandenen Molekeln einer bestimmten festen Substanz.

[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden (2. Aufl.) S. 357.

Schliesslich lässt sich aber jede derartige Korrektur dadurch umgehen, dass man das Innere desjenigen Manometerschenkels, der mit dem Kugelapparat verbunden zu werden pflegt, bereits vor dem Versuche so stark mit reinem Wasser anfeuchtet, dass die Wand davon deutlich beschlagen ist. Dann herrscht hier über dem Quecksilberniveau längere Zeit die Dampftension des reinen Wassers[1]). Die Dampftension der Lösung dürfte man erst dann in Rechnung ziehen, wenn die Wände des Manometers im Innern trocken geworden wären, — was ja während der kurzen Versuchszeit unmöglich ist.

Bedenklicher könnte der Umstand erscheinen, dass nach einer neuerlichen Angabe L. W. Winklers[2]) die Tension des Wasserdampfes im gaserfüllten Raume bei einem Drucke von 760 mm ca. 10% kleiner ist, als im luftleeren. An einem einfachen Zahlenbeispiele lässt sich indessen zeigen, dass der durch Vernachlässigung dieses Einflusses bedingte Fehler sich so gut wie ganz heraushebt, wenn es sich um die Bestimmung von Differenzen wenig verschiedener Volumina handelt, die bei ähnlichen Drucken und bei der gleichen Temperatur gemessen werden.

Ich wähle wieder das Beispiel von oben. Unter Vernachlässigung des von Winkler hervorgehobenen Einflusses wurde die Wasserdampftension für die gerade herrschende Temperatur durch geradlinige Interpolation aus den Tabellen vor dem Schütteln zu 17·45, nach dem Schütteln zu 17·64 mm bestimmt. Der Druck des reinen Gases war im ersten Falle = 711·05, im zweiten = 695·5 mm; das abgelesene, nicht reduzierte Volumen war vorher = 245·09, nachher = 243·73 ccm. Da die Temperatur vorher 20·05 und nachher 20·23° betrug, so ergaben sich als reduziertes Volumen vorher 213·63, nachher 207·66 ccm, und demnach als absorbiertes Volumen 5·97 ccm. Der Absorptionskoeffizient war also $= \frac{5{\cdot}97 \,.\, 760}{695{\cdot}5 \,.\, 409{\cdot}94} = 0{\cdot}01591$.

Berücksichtigt man dagegen den erwähnten Einfluss, so berechnet sich die Tension vorher zu 15·70, nachher zu 15·88 mm. Dadurch wird der Gasdruck vorher = 712·8, nachher = 697·2 mm; das reduzierte Volumen vorher = 214·15, nachher = 208·18 ccm, das absorbierte Volumen wiederum = 5·97 ccm. Der Absorptionskoeffizient aber wird etwas grösser als oben, indessen nur um 0·2%; denn:

$$\frac{5{\cdot}97 \,.\, 760}{697{\cdot}2 \,.\, 409{\cdot}94} = 0{\cdot}01588.$$

[1]) Vgl. Bunsen, Gasometrische Methoden (2. Aufl.) S. 107—110.

[2]) Diese Zeitschr. **55**, 344ff. (1906).

Ich gebe im folgenden zunächst die Resultate derjenigen Versuche wieder, die ich über die Absorption des Stickstoffs durch reines Wasser bei der oben genannten Temperatur angestellt habe, und bemerke zuvor nur, dass das verwandte Wasser ursprünglich zu Versuchen über die elektrische Leitfähigkeit hergestellt, also ausserordentlich rein, dass es aber vor den Absorptionsversuchen nochmals in Kolben[1]) aus Jenenser Glas ausgekocht und zum Schluss noch mit einer Wasserstrahlpumpe ausgepumpt worden war.

Tabelle 1.

| Versuchs-nummer | Temp. | Druck $p$ | Flüssigkeits-volumen $V$ | Absorbiertes Gasvolumen reduziert $v$ | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20·23° | 695·5 | 409·94 | 5·97 | 0·01590 |
| 2 | 20·13 | 689·2 | — | 5·77 | 0t01552 |
| 3 | 20·15 | 648·6 | — | 5·43 | 0·01552 |
| 4 | 20·2 | 665·3 | — | 5·60 | 0·01565 |

Der Absorptionskoeffizient des Stickstoffs für reines Wasser von einer mittlern Temperatur von 20·18° ergab sich also im Mittel = 0·01565.

Die bisher für diese Grösse, und zwar genau bei der Temperatur 20°, von den verschiedenen Beobachtern festgestellten Werte schwanken, soweit sie mit Hilfe des Absorptiometers gewonnen sind, zwischen 0·01639 (Bohr und Bock) und 0·01542 (Winkler). Die grösste Differenz beträgt also 6%. Diese Werte gelten aber nicht für reinen Stickstoff, sondern für das atmosphärische Gemenge desselben mit Argon. Der Absorptionskoeffizient des Argons für Wasser von 20° ist nach Estreicher[2]) = 0·03790. Da nun atmosphärische Luft 0·937%, von Sauerstoff befreite Luft also $\frac{0{\cdot}937.100}{79} = 1{\cdot}186\%$ Argon enthält[3]), so wird, wenn man den Mittelwert der beiden obigen Zahlen, $\frac{0{\cdot}01639 + 0{\cdot}01542}{2} = 0{\cdot}01590$, einmal als richtig für den Absorptionskoeffizienten des atmosphärischen Stickstoff—Argongemenges annehmen will, gemäss der leichtverständlichen Gleichung:

$$0{\cdot}988\,x + 0{\cdot}012.0{\cdot}03790 = 0{\cdot}01590\,x,$$

d. h. der Absorptionskoeffizient des reinen argonfreien Stickstoffs:

[1]) Siehe die Beschreibung dieser Kolben weiter unten S. 616.

[2]) Diese Zeitschr. **31,** 176 (1900).

[3]) Morris W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Deutsch von Estreicher, S. 116. Braunschweig 1905.

$$= \frac{0{\cdot}0154452}{0{\cdot}988} = 0{\cdot}01562$$

werden. Man wird also eine Zahl erhalten, die mit der von mir für die wenig höhere Temperatur 20·18° gefundenen (0·01565) nahezu völlig übereinstimmt.

---

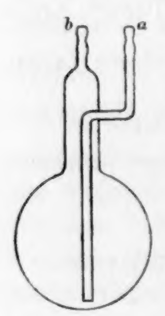
Von der Traubenzuckerlösung wurden drei verschiedene Konzentrationen hergestellt: eine normale, eine halbnormale und eine viertelnormale.

Zu diesem Zwecke wurden der Reihe nach 180, 90, 45 g chemisch reinen Traubenzuckers (bezogen von E. Merck in Darmstadt) in jedesmal etwa 1400 ccm reinen Wassers, das bereits einmal zum Sieden erhitzt worden war, gelöst, die Lösung in zwei Hälften geteilt, jede derselben in einen der schon anderweitig[1]) beschriebenen, zum Entgasen der Flüssigkeiten durch Kochen benutzten Kolben gefüllt und darin so lange im heftigen Sieden erhalten, bis das Flüssigkeitsvolumen annähernd — nicht völlig — bis auf $^1/_2$ Liter eingedampft war, was sich mit Hilfe einer äusserlich auf dem Kolben angebrachten Marke leicht erkennen liess.

Der ganze Prozess des Siedens und Eindampfens nahm jedesmal etwa $3^1/_2$ Stunden in Anspruch. Dann wurde der Kolben rasch, wie beschrieben, verschlossen, in kaltes Wasser untergetaucht und so bis zum Gebrauche aufbewahrt. Unterdessen, während der Abkühlung bis

---

[1]) Archiv f. Anatomie und Physiologie, Physiolog. Abteilg 1901, S. 191. Es heisst dort: „Um sich einen grössern Vorrat ausgekochten Wassers zu verschaffen und dieses jederzeit zur Verwendung bereit zu haben, bedient man sich zweckmässig eines oder mehrerer Glaskolben von der in nebenstehender Figur abgebildeten Form und etwa $^1/_2$ Liter Inhalt" (für den in dieser Abhandlung genannten Zweck wurden solche Kolben von 1 Liter Inhalt gewählt). „Wie man sieht, ist in die Wand des Halses desselben ein Glasrohr *a* eingeschmolzen, das im Innern bis nahezu auf den Boden reicht. Aussen ist es rechtwinklig um- und nach oben gebogen. Der Hals selber aber ist gleichfalls zu einem engen Rohre *b* verjüngt. Über die Öffnungen beider Röhren werden Kautschukschläuche gebunden, die sich durch Klemmen verschliessen lassen. Nachdem das Wasser in solchem Kolben mehrere Stunden lang ausgekocht und die Schläuche am Ende verschlossen worden, wird der Kolben mit dem Halse nach abwärts unter Quecksilber getaucht und in dieser Stellung mittels einer Klammer so lange erhalten, bis das Wasser sich bis auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, und man es gebrauchen will."



auf 20°, trat auch die Konzentration des Flüssigkeitsvolumens ziemlich genau bis zur Marke ein.

Auch die so vorbereiteten Lösungen wurden ebenso wie das ausgekochte reine Wasser unmittelbar vor dem Gebrauche noch einmal ausgepumpt. Zu diesem Zwecke war es nötig, sie zuvor unter Ausschluss der atmosphärischen Luft in einen Apparat überzuführen, der gleichfalls schon an anderer Stelle[1]) beschrieben und abgebildet worden ist. Er besteht aus zwei grossen, jede etwa 2 Liter fassende Glaskugeln, die durch einen ca. 1 m langen Druckschlauch miteinander verbunden und, wie bei der Geisslerschen Quecksilberpumpe, an einem eisernen Stative verschiebbar befestigt sind. Die eine dieser Kugeln ist durch zwei entgegengesetzt angebrachte Hähne verschliessbar, während die andere nur auf einer Seite einen Hahn, auf der andern aber einen kurzen, 5 cm weiten, offenen Ansatz trägt. Über den engen, oberhalb des Hahnes befindlichen obern Fortsatz der mit zwei Hähnen versehenen Kugel ist ein etwa 12 cm langes starkwandiges Kautschukrohr gezogen, mittels dessen sich andere Apparate, auch die Wasserstrahlpumpe, mit der Kugel luftdicht verbinden lassen. Sind die beiden Kugeln nebst verbindendem Kautschukschlauch mit Quecksilber gefüllt, so lassen sich durch passendes Senken oder Heben der offenen Kugel sowohl Gase wie Flüssigkeiten in die andere Kugel herübersaugen oder aus ihr nach oben verdrängen. So wurde denn auch die ausgekochte Flüssigkeit nach Einschaltung eines gläsernen Verbindungsrohres aus dem oben beschriebenen Siedekolben, während langsam reiner Wasserstoff[2]) in diesen nachdrang, zunächst in sie herübergeholt, nachher aber, nachdem sie hier mit der Wasserstrahlpumpe bis zum Auftreten des Wasserhammers ausgepumpt worden, durch Heben der andern Kugel in den luftleeren Flüssigkeitsbehälter des Kugelapparats in die Höhe gedrängt, der im Wasserständer des Absorptiometers geschüttelt werden sollte.

Die Füllung des Gasbehälters des Kugelapparates geschah aus dem Gasometer nach Herstellung einer luftdichten Kommunikation der beiden

[1]) Archiv f. Anatomie und Physiologie, Physiolog. Abtlg. 1894, S. 157.

[2]) Letzteres Gas musste nicht allein in den Siedekolben, sondern auch bis in die Kugel nachdringen, weil es nötig war, über der Flüssigkeit zunächst einen grössern Raum zu schaffen, in welchem diese während des Auspumpens aufschäumen konnte; und man wählte gerade den Wasserstoff, nicht etwa atmosphärische Luft, weil, im Falle während des Nachdringens Spuren des Gases von der ausgekochten Flüssigkeit absorbiert worden wären, diese sich durch Auspumpen rascher und vollständiger entfernen lassen als andere Gase.

mittels dickwandiger Schläuche und nach vorheriger Auspumpung des zu füllenden Raumes[1]).

### Versuche mit Traubenzuckerlösung.

Tabelle 2.

Traubenzuckerlösung normal (180 g im Liter).

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Flüssigkeit | Absorbiertes Volumen, reduziert auf 0° und 760 mm | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·42° | 672·1 | 409·94 | 4·51 | 0·01244 |
| 2. | 20·10 | 688·3 | — | 4·45 | 0·01199 |
| 3. | 20·20 | 720·7 | — | 4·67 | 0·01201 |
| 4. | 20·15 | 704·3 | — | 4·74 | 0·01248 |
| 5. | 20·05 | 688·2 | — | 4·38 | 0·01180 |

Mitteltemperatur = 20·18°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01215.

Tabelle 3.

Traubenzuckerlösung $^1/_2$-normal (90 g im Liter).

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Flüssigkeit | Absorbiertes Volumen, reduziert auf 0° und 760 mm | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·05° | 681·3 | 409·94 | 5·05 | 0·01374 |
| 2. | 20·2 | 675·8 | — | 4·98 | 0·01366 |
| 3. | 20·3 | 704·5 | — | 5·17 | 0·01361 |
| 4. | 20·3 | 700·2 | — | 5·36 | 0·01419 |

Mitteltemperatur = 20·21°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01380.

Tabelle 4.

Traubenzuckerlösung $^1/_4$-normal (45 g im Liter).

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Flüssigkeit | Absorbiertes Volumen, reduziert auf 0° und 760 mm | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20·25° | 693·9 | 409·94 | 5·56 | 0·01485 |
| 2. | 20·10 | 697·0 | — | 5·57 | 0·01482 |
| 3. | 20·25 | 680·2 | — | 5·40 | 0·01472 |

Mitteltemperatur = 20·2°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01480.

Die Abnahme des Absorptionskoeffizienten mit wachsender Konzentration der Lösung ist nach diesen Versuchen evident. Es war nun die Frage: Hängt diese Abnahme lediglich zusammen mit der absoluten

[1]) Vgl. die Abbildung im Archiv f. Anatomie und Physiologie, Physiog. Abtlg. 1894, S. 160.

Gewichtsmenge gelöster Substanz? Oder ist sie vielmehr, ebenso wie die Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung, bedingt durch die Zahl der gelösten Molekeln, ohne Rücksicht auf das Gewicht der letztern?

Zur Entscheidung dieser Frage wurden jetzt einige Versuche mit Lösungen angestellt, die Stoffe von kleinerm Molekulargewichte enthalten, als dasjenige des Traubenzuckers.

### Lösung von Alanin ($\alpha$-Aminopropionsäure).

Normal (= 89 g im Liter).

Das Präparat war in grösserer Menge von Merck bezogen und durfte als rein gelten. Zur Herstellung der Normallösung wurden 89 g davon zunächst in 1·5 Liter heissen Wassers gelöst, das ganze Volumen in zwei Hälften geteilt, jede der letztern wiederum in einem besondern Kolben unter heftigem Sieden bis auf nahezu 500 ccm eingedampft und weiter wie die Traubenzuckerlösung behandelt.

Tabelle 5.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·18° | 674·5 | 409·94 | 4·38 | 0·01204 |
| 2. | 20·2 | 684·1 | — | 4·51 | 0·01222 |

Mitteltemperatur = 20·19°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01213.

### Lösung von Glykokoll (Aminoessigsäure).

Normal, das ist 75 g im Liter.

Das Material war gleichfalls von E. Merck bezogen, und die Lösung ganz wie die vorige vorbereitet.

Tabelle 6.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·28° | 679·9 | 409·94 | 4·29 | 0·01170 |
| 2. | 20·1 | 679·3 | — | 4·51 | 0·01231 |
| 3. | 20·1 | 691·2 | — | 4·61 | 0·01236 |

Mitteltemperatur = 20·16°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01212.

### Lösung von Arabinose (Merck).

Normal, also 150 g im Liter

enthaltend und wie die vorigen Lösungen vorbereitet.

Tabelle 7.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·15° | 680·40 | 409·94 | 4·47 | 0·01218 |
| 2. | 20·28 | 676·78 | — | 4·34 | 0·01189 |

Mitteltemperatur = 20·21°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01203.

Zur Abwechslung wählte ich nochmals einen Zucker von höherm Molekulargewicht, und zwar Lävulose, von Merck bezogen. Die Lösung war normal, enthielt also 180 g im Liter und war vorbereitet wie die vorigen. Es wurde nur ein einziger Versuch damit ausgeführt.

Tabelle 8.

| Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|
| 20·25° | 648·6 | 409·94 | 4·27 | 0·01221 |

Lösung von Erythrit (Merck).

Normal, enthielt also 122 g im Liter,

und war wie die vorigen vorbereitet.

Tabelle 9.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·1° | 672·3 | 409·94 | 4·79 | 0·01321 |
| 2. | 20·3 | 707·0 | — | 4·91 | 0·01287 |
| 3. | 20·35 | 672·4 | — | 4·92 | 0·01356 |

Mitteltemperatur = 20·25°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01321.

Normallösung von Harnstoff.

Da eine wässerige Harnstofflösung wegen der Zersetzungsgefahr nicht durch Kochen gasfrei gemacht werden darf, so wurden 30 g der reinen Substanz sofort in 500 ccm gasfreien Wassers in der entsprechenden Kugel des Überfüllungsapparates — über Quecksilber — bei Zimmertemperatur gelöst, die Lösung mit Wasserstoff geschüttelt und dann bis zum Auftreten des Wasserhammers ausgepumpt.

Tabelle 10.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·25° | 664·4 | 409·94 | 5·34 | 0·01490 |
| 2. | 20·10 | 683·6 | — | 5·40 | 0·01465 |

Mitteltemperatur = 20·18°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01477.

Normallösung von Acetamid.
(59 g im Liter.)

Wie die Harnstofflösung bereitet und gasfrei ausgepumpt.

Tabelle 11.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck am Ende des Versuchs | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·20° | 672·3 | 409·94 | 5·37 | 0·01481 |
| 2. | 20·25 | 680·8 | — | 5·40 | 0·01470 |

Mitteltemperatur = 20·22°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01475.

---

Vergleicht man alle bisher gefundenen Resultate miteinander, so will es allerdings scheinen, als ob das fragliche Gesetz, wonach äquimolekulare Lösungen den Absorptionskoeffizienten in gleichem Grade herabsetzen sollen, für die Lösungen des Traubenzuckers, der Lävulose, der Arabinose, des Alanins und des Glykokolls wirklich zuträfe. Man betrachte z. B. folgende kleine Tabelle 12, deren erste Spalte die Namen der Stoffe, deren zweite die im Liter enthaltenen Molekulargewichte, *m*, derselben, und deren dritte die gefundenen Absorptionskoeffizienten enthält.

Tabelle 12.

| Stoffe | Molekular-gewicht | Absorptionskoeffizient | |
|---|---|---|---|
| | | gef. | ber. |
| Traubenzucker | 180 = *m* | 0·01215 | — |
| Fruchtzucker | 180 = *m* | 0·01221 | 0·01215 |
| Arabinose | 150 = *m* | 0·01203 | 0·01273 |
| Alanin | 89 = *m* | 0·01213 | 0·01392 |
| Glykokoll | 75 = *m* | 0·01212 | 0·01419 |

Für die Lösungen des Erythrits, des Harnstoffes und des Acetamids trifft das Gesetz indessen durchaus nicht zu. Die bei diesen

Stoffen gefundenen Resultate machen es im Gegenteile wahrscheinlich, dass es lediglich die Gewichtsmenge des gelösten Stoffes überhaupt, nicht die Zahl der gelösten Molekeln desselben ist, was die Grösse des Absorptionskoeffizienten bestimmt. Folgende Zusammenstellung lässt das deutlich erkennen.

Tabelle 13.

| Stoff | Im Liter gelöste Gewichtsmenge in g | Absorptionskoeffizient | |
|---|---|---|---|
| | | gef. | ber. |
| Traubenzucker | $180 = m$ | 0·01215 | 0·01215 |
| Fruchtzucker | $180 = m$ | 0·01221 | 0·01215 |
| Erythrit | $122 = m$ | 0·01321 | 0·01328 |
| Traubenzucker | $90 = \frac{m}{2}$ | 0·01380 | 0·01390 |
| Harnstoff | $60 = m$ | 0·01477 | 0·01449 |
| Acetamid | $59 = m$ | 0·01475 | 0·01450 |
| Traubenzucker | $45 = \frac{m}{4}$ | 0·01480 | 0·01477 |
| Reines Wasser | — | 0·01565 | — |

Zum Verständnis der in der vierten Spalte der beiden vorstehenden Tabellen gegebenen Zahlen diene folgendes:

Aus der Differenz 0·01565 — 0·01215 = 0·00350 ergibt sich, dass ein Gehalt von 180 g Traubenzucker im Liter wässeriger Lösung den Absorptionskoeffizienten des Stickstoffs für Wasser von 20·2° um 0·00350 herunterdrückt. Geht man von der Voraussetzung aus, dass diese Abnahme dem Gehalte an fester Substanz proportional erfolgt, und berechnet daraufhin die Absorptionskoeffizienten aus den gelösten Gewichtsmengen der einzelnen Substanzen, so erhält man eben diese Zahlen. Man sieht, dass dieselben in Tabelle 13 mit den gefundenen befriedigend übereinstimmen.

---

Ähnliche Resultate, wie die eben besprochenen, gab eine Reihe von Versuchen, die ich mit Wasserstoffgas ausführte.

Reines Wasser und Wasserstoff.

Tabelle 14.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck | Volumen des Wassers | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptionskoeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·19° | 679·4 | 409·94 | 6·64 | 0·01812 |
| 2. | 20·11 | 668·6 | — | 6·51 | 0·01805 |
| 3. | 20·00 | 666·2 | — | 6·51 | 0·01812 |

Mitteltemperatur = 20·11°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01810.

Dieses Gas wurde mit reinem Zink aus 20fach verdünnter Schwefelsäure bereitet, und bevor es im Quecksilbergasometer aufgefangen ward, mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium und mit Kalilauge gewaschen.

Für die folgenden Versuche mit Wasserstoff wurden die einzelnen Lösungen genau in der gleichen Weise vorbereitet, wie für die Versuche mit Stickstoff. Der Gehalt der Traubenzuckerlösung wurde jedoch am Ende jedes einzelnen Versuchs nochmals genau mit Hilfe des Polarisationsapparats bestimmt.

Traubenzucker und Wasserstoff.

Tabelle 15.

| Versuchs-Nr. | g im Liter | Temp. | Druck | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 166·2 | 20·35° | 670·6 | 409·94 | 5·60 | 0·01514 |
| 2. | 174·0 | 20·28 | 670·2 | — | 5·48 | 0·01516 |
| 3. | 80·8 | 20·16 | 688·1 | — | 6·12 | 0·01649 |
| 4. | 87·3 | 20·25 | 682·2 | — | 6·02 | 0·01664 |
| 5. | 41·45 | 20·0 | 670·4 | — | 6·36 | 0·01759 |

Normallösung von Harnstoff mit Wasserstoff.

Tabelle 16.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·21° | 668·4 | 409·94 | 6·13 | 0·01700 |
| 2. | 20·14 | 694·3 | — | 6·39 | 0·01706 |

Mitteltemperatur = 20·17°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01703.

Normallösung von Acetamid.

Tabelle 17.

| Versuchs-Nr. | Temp. | Druck | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20·28° | 662·5 | 409·94 | 6·42 | 0·01796 |
| 2. | 19·95 | 682·0 | — | 6·60 | 0·01794 |

Mitteltemperatur = 20·11°.
Absorptionskoeffizient im Mittel = 0·01795.

Normallösung von Alanin.

Tabelle 18.

| Temp. | Druck | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|
| 20·08° | 664·2 | 409·94 | 5·57 | 0·01555 |

Normallösung von Glykokoll.

Tabelle 19.

| Temp. | Druck | Volumen der Lösung | Absorbiertes Gasvolumen reduziert | Absorptions-koeffizient |
|---|---|---|---|---|
| 20·16° | 666·7 | 409·94 | 5·67 | 0·01577 |

In der folgenden kleinen Tabelle sind die Resultate der mit Wasserstoff ausgeführten Versuche übersichtlich zusammengestellt. Die Zahlen der zweiten Spalte geben die absoluten Gewichtsmengen an, die im Liter gelöst waren; die dritte Spalte enthält die gefundenen Absorptionskoeffizienten, die vierte die theoretischen, d. h. diejenigen, die unter der Annahme berechnet sind, dass die Grössenabnahme des Koeffizienten dem Gehalte der Lösung an absoluter Substanzmenge proportional sei.

Tabelle 20.

| Stoffe | g im Liter | Absorptionskoeffizient | |
|---|---|---|---|
| | | gef. | ber. |
| Traubenzucker | 166·2 | 0·01514 | — |
| Alanin | 89·0 | 0·01555 | 0·01652 |
| Traubenzucker | 80·8 | 0·01619 | 0·01666 |
| Glykokoll | 75·0 | 0·01577 | 0·01676 |
| Harnstoff | 60·0 | 0·01706 | 0·01703 |
| Acetamid | 59·0 | 0·01795 | 0·01705 |
| Traubenzucker | 41·4 | 0·01759 | 0·01736 |
| Reines Wasser | — | 0·01810 | — |

Auch aus den mit Wasserstoff angestellten Versuchen geht also hervor, dass der Absorptionskoeffizient im allgemeinen abnimmt mit zunehmender Gewichtsmenge gelöster fester Substanz; allein man sieht auch, dass die beiden Aminosäuren, Alanin und Glykokoll, sich hier abermals anders verhalten als der Traubenzucker und als die Amide Harnstoff und Acetamid. Wie denjenigen des Stickstoffs, so drücken sie auch den Absorptionskoeffizienten des

Wasserstoffs stärker herab als gleichprozentige Lösungen der andern genannten Stoffe.

Bemerkenswert ist aber ferner, dass umgekehrt normale Lösungen des Acetamids einen fast ebenso grossen Absorptionskoeffizienten für Wasserstoff besitzen, wie reines Wasser.

Erst wenn ein reicheres und mannigfaltigeres Material an exakten Versuchsresultaten vorliegt, dürfte sich indessen entscheiden lassen, inwiefern die chemische Bauart eines gelösten Stoffes, vielleicht auch Volumen und Gestalt seiner Molekel, auf die Grösse des Absorptionskoeffizienten der verschiedenen indifferenten Gase für seine Lösungen von Einfluss ist.

---

# Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission 1907.

Seit der Abfassung unseres letzten Berichtes (für das Jahr 1906) ist eine ganze Anzahl von wichtigen Arbeiten über Atomgewichte erschienen. Die in diesen gewonnenen Ergebnisse seien im folgenden kurz zusammengefasst.

## Wismut.

In Erlangen unter Gutbiers[1]) Leitung ausgeführte Arbeiten wurden in Gestalt dreier Dissertationen veröffentlicht[2]). Birckenbach fand durch Synthese des Oxydes aus dem Metall im Mittel:

$$Bi = 208{\cdot}05.$$

Eine Reihe von Reduktionen des Oxydes ergaben:

$$Bi = 208{\cdot}08.$$

Mehler bestimmte das Verhältnis $BiBr_3 : AgBr$ und fand:

$$Bi = 208{\cdot}05.$$

Durch Synthese des Sulfats aus dem Metall erhielt Janssen den Wert

$$Bi = 208{\cdot}074.$$

Diese Bestimmungen stimmen unter sich und mit ältern Messungen von Schneider und Löwe, sowie mit einer Versuchsreihe von Marignac überein. Es sei deshalb der runde Wert 208·0 angenommen, und der bislang in unserer Tabelle genannte Wert 208·5 als zu hoch verworfen.

## Brom.

Baxters[3]) Bestimmungen des Atomgewichtes des Broms gründen sich auf die Werte:

$$Ag = 107{\cdot}93$$

und:

$$Cl = 35{\cdot}473.$$

---

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 831.

[2]) L. Birckenbach 1905; H. Mehler 1905; R. L. Janssen 1906.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1322.

Achtzehn Synthesen von Bromsilber ergaben im Mittel:

$$Br = 79{\cdot}953.$$

Dreizehn Versuche über die Umwandlung von Bromsilber in Chlorsilber ergaben im Mittel:

$$Br = 79{\cdot}952.$$

### Kadmium.

Die Abhandlung von Baxter, Hines und Frevert[1]) ist eine Fortsetzung der in unserm Berichte von 1906 zitierten. Es wurden vier Verhältnisse bestimmt, welche unter der Voraussetzung von:

$$Ag = 107{\cdot}93$$

die folgenden Ergebnisse liefern:

| | |
|---|---|
| $CdBr_2 : 2\,Ag$ | $Cd = 112{\cdot}470$ |
| $CdBr_2 : 2\,AgBr$ | $Cd = 112{\cdot}464$ |
| $CdCl_2 : 2\,Ag$ | $Cd = 112{\cdot}471$ |
| $CdCl_2 : 2\,AgCl$ | $Cd = 112{\cdot}470$ |

### Kupfer.

Eine Anzahl von Analysen und Synthesen von Kupferoxyd durch Murmann[2]) führte zu dem Werte:

$$Cu = 63{\cdot}53.$$

Die Zahlen stimmen unter sich nicht überein, und es wird den Bestimmungen kein grosser Wert zugemessen.

### Jod.

Gallo[3]) bestimmte das Atomgewicht des Jods auf elektrolytischem Wege: Er verglich die durch denselben Strom in Freiheit gesetzten Mengen Jod und Silber. Seine Werte liegen zwischen 126·82 und 126·98 und ergeben im Mittel:

$$J = 126{\cdot}89,$$

wenn:

$$Ag = 107{\cdot}93.$$

Dieses Ergebnis ist mit der Bestimmung von Stas in besserer Übereinstimmung als mit den neuern Messungen.

### Stickstoff.

Grays[4]) Arbeit über das Atomgewicht dieses Elementes, die in unserm Berichte für 1906 erwähnt war, ist seitdem ausführlicher erschienen. Die von ihm gefundenen Mittelwerte sind die folgenden:

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28, 770.**

[2]) Monatshefte für Chemie **27, 351.**

[3]) Gazz. Chim. Ital, **36, 116.**

[4]) Journ. Chem. Soc **87, 1601.**

Aus der Dichte des Stickoxyds $N = 14{\cdot}006$
Aus der Analyse von Stickoxyd $N = 14{\cdot}010$
Aus der Dichte des Stickstoffs $N = 14{\cdot}008$
Der Mittelwert aller seiner Bestimmungen ist $N = 14{\cdot}0085$
oder sehr nahe $N = 14{\cdot}01$.

Diese Zahlen stimmen ausgezeichnet mit den ältern Messungen von Guye, Rayleigh und Leduc überein, so dass kein ernster Zweifel mehr bestehen kann, diesen Wert für den bislang in unserer Tabelle gegebenen Wert 14·04 einzusetzen.

In einer neuern Arbeit erbrachte Gray[1]) noch weiteres Erweismaterial verschiedener Herkunft und diskutierte die Stasschen Verhältnisse, um ihre möglichen Fehler ausfindig zu machen. Andere Diskussionen ähnlicher Art stammen von Guye[2]) und Scott[3]), doch sind sie alle noch nicht endgültig. Allein Versuche können die Ursache dieses Unterschieds zwischen der neuen und alten Zahl ergründen.

## Palladium.

Amberg[4]) hat das Atomgewicht des Palladiums durch Analyse von Palladoaminochlorid, $PdN_2H_6Cl_2$, bestimmt. Der so gefundene Wert ist:

$$Pd = 106{\cdot}688$$

oder rund: $= 106{\cdot}7$.

Fünf andere, durch Krell[5]) ausgeführte Analysen desselben Salzes ergaben im Mittel: $Pd = 106{\cdot}694$.

Eine Neuberechnung mit dem Richardsschen Werte für Chlor und Verwerfung eines der Versuche als missglückt führt nach Krells Ansicht zu: $Pd = 106{\cdot}78$,

doch würde dieser Wert durch die Annahme des neuern Wertes für Stickstoff sich wieder erniedrigen. Es soll daher diese Konstante unverändert bleiben, bis die zu ihrer Bestimmung vorausgesetzten Atomgewichte genauer bekannt sind.

## Silber.

In der Absicht, die Fehlerquelle der Stasschen Zahlen für Stickstoff ausfindig zu machen, untersuchten Guye und Ter Gazarian[6]) das

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **89**, 1173.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1470. Wegen Guye und Bogdans vollständiger Abhandlung über Stickoxydul vergl. Journ. Chim. Phys. **3**, 537.

[3]) Chem. News **93**, 20.

[4]) Lieb. Ann. **341**, 235.

[5]) Inaug.-Diss. Erlangen 1906.

[6]) Compt, rend. **143**, 411. Vgl. auch Journ. Chim. Phys. **4**, **174**, wo sich eine

grundlegende Verhältnis des Kaliumchlorats. Sie fanden, dass Kaliumchlorat mit einer geringen Menge von Chlorid als Verunreinigung zusammenkristallisiert. Diese Menge ist nahezu konstant und beträgt 2·7 Teile auf 10000. Wenn man diese Korrektion an dem Stasschen Verhältnis anbringt, so erniedrigt sich sein Wert für Silber von 107·93 auf 107·89. Eine erneute Diskussion von zehn grundlegenden Verhältnissen ergab für Silber Zahlen, die zwischen 107·871 und 107·908 liegen und im Mittel 107·89 ausmachen. Wenn diese Schlussfolge bestehen bleibt, so ergeben die Stasschen Verhältnisse für Silbernitrat einen Wert für Stickstoff, der mit den von Guye und Gray gefundenen Zahlen übereinstimmt.

## Tantal.

Hinrichson und Sahlbom[1]) haben das Atomgewicht des Tantals durch Umwandlung des Metalls in das Pentoxyd bestimmt. Fünf solcher Synthesen ergaben: $Ta = 180·59$
bis: $= 181·77$,
im Mittel: $= 181·0$.

Dieser Wert ist an Stelle der bislang in unsern Tabellen genannten Bestimmung von Marignac gesetzt worden.

## Die seltenen Erden.

Über die Metalle dieser Gruppe sind im Jahre 1906 sehr viele Arbeiten veröffentlicht worden. Aus fünf Bestimmungen des Wassers von Terbiumsulfat leitet Urbain[2]) den Wert:

$$Tb = 159·22$$

her, der als Ersatz für die zweifelhaften ältern Zahlen anzusehen sei. In einer andern Abhandlung[3]) gibt Urbain für Dysprosium ein Atomgewicht von 163·49 an, ohne jedoch die Einzelheiten oder Wägungen aufzuführen.

Durch eine volumetrische Methode bestimmten Feit und Przibylla[4]) diejenige Menge Schwefelsäure, die zur Neutralisation verschiedener Oxyde dieser Gruppe notwendig sind, und erhielten so neue Schätzungen der entsprechenden Atomgewichte. Ihre endgültigen Ergebnisse, bezogen auf das Vakuum, sind:

---

Arbeit von Guye über die Notwendigkeit einer durchgehenden Neuberechnung der Atomgewichte befindet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2600. [2]) Compt. rend. **142**, 957.
[3]) Compt. rend. **142**, 785. [4]) Zeitchr. f. anorg. Chemie **50**, 249.

| | |
|---|---|
| Lanthan | 139·17 |
| Praseodym | 140·62 |
| Neodym | 144·52 |
| Samarium | 150·47 |
| Europium | 152·66 |
| Gadolinium | 157·38 |
| Ytterbium | 173·52 |
| Yttrium | 89·40 |

In Abeggs „Handbuch der anorganischen Chemie“ hat Brauner eine Zusammenfassung aller Atomgewichtsbestimmungen gegeben. Gelegentlich dieser Zusammenstellung veröffentlicht er bei den seltenen Erden auch einige, bislang unveröffentlicht gebliebene, eigene Bestimmungen[1]. Diese sind:

| | |
|---|---|
| Praseodym | 140·97 |
| Neodym | 143·89 |
| Samarium | 150·71 |
| Gadolinium | 155·78 |
| Erbium | 167·14 |
| Ytterbium | 173·08 |

Von diesen Zahlen ist diejenige für Gadolinium möglicherweise zu niedrig, und die von Samarium durch die Gegenwart von Europium im Untersuchungsmaterial mit Fehlern behaftet.

---

Nach dem soeben und in den frühern Jahresberichten vorgelegten Material glauben wir dazu berechtigt zu sein, die folgenden Änderungen in der Tabelle zu empfehlen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Stickstoff | statt | 14·04 | **14·01** |
| Wismut | „ | 208·5 | **208·0** |
| Tantal | „ | 183 | **181** |
| Terbium | „ | 160 | **159** |

Andere Änderungen, die bezüglich der Atomgewichte von Silber und Chlor nötig zu werden scheinen, können mangels genügender Sicherheit heute noch nicht durchgeführt werden. Das Atomgewicht des Silbers, wie es sich nach den Stasschen Zahlen berechnet, ist wahrscheinlich zu hoch, jedoch um eine unbekannte Grösse; ausserdem würde eine Änderung an dieser Stelle die ganze Tabelle beeinflussen. Wenn wir mit Guye Silber zu 107·89 annehmen, so verringert sich

[1] Band **3**, Abt. 1, S. **263**, **276**, **284**, **304**, 318, 335.

die Richardssche Bestimmung des Atomgewichtes von Baryum um 0·05. Ein Fehler aber von dieser Grösse, die wahrscheinlich noch zu hoch gegriffen ist, beeinträchtigt nicht ernstlich die Brauchbarkeit der angenommenen Atomgewichte überhaupt, so dass die vermuteten Änderungen gut so lange hinausgeschoben werden können, bis unsere Kenntnis der notwendigen Veränderungen genauere Formen angenommen hat. Guyes Schlussfolgerungen sind, wenn auch gut begründet, doch noch nicht endgültig, und man kann sie weder anerkennen, noch ablehnen, bevor nicht erheblich mehr Versuchsmaterial, als wir heute besitzen, uns zu Gebote steht. Das in unserm vorjährigen Berichte genannte Atomgewicht für Chlor ist sonder Zweifel zu niedrig; doch hängt es zum Teil von der noch unbekannten, für das Atomgewicht des Silbers nötigen Änderung ab. Aus diesem Grunde, wie auch deswegen, dass eine Änderung von Chlor viele andere Werte beeinflusst, ziehen wir es vor, zunächst die Zahlen zu belassen, wie sie sind, und weitere Informationen abzuwarten. Diese Informationen werden uns sonder Zweifel durch die unseres Wissens in Gang befindlichen Untersuchungen zu teil werden, und die durch sie nötig werdenden Korrektionen sollen dann unverzüglich angebracht werden.

Eine Zufügung zu der Tabelle erscheint zulässig. Europium, mit dem näherungsweisen Atomgewichte 152, scheint nach den Untersuchungen von Demarçay, Urbain und Lacombe, Eberhard und Feit und Przibylla ein Element zu sein. Sein Bestehen ist im Abeggschen Handbuch anerkannt, und sein Recht auf eine Stelle in der Tabelle ist sicher ebenso gross, wie die von Erbium, Thulium und Terbium. Was das Dysprosium anlangt, so kann seine Aufnahme wohl bis zu einer bessern Bestimmung seines Atomgewichtes verschoben werden.

Zum Beschluss ersuchen wir alle Chemiker, die mit Atomgewichtsbestimmungen beschäftigt sind, Abzüge ihrer Veröffentlichungen an alle Mitglieder dieser Kommission zu senden, damit ihre Arbeiten unverzüglich anerkannt und überblickt werden können. In den offiziellen Zeitschriften veröffentlichte Zahlen sind für uns naturgemäss leicht auffindbar; Veröffentlichungen lokaler Vereinigungen dagegen und Doktordissertationen können leicht unserer Aufmerksamkeit entgehen.

Professor Seubert, der früher Mitglied der Atomgewichtskommission war, hat auf sein Amt verzichtet. Zu seinem Nachfolger wurde Prof. Ostwald ernannt[1]).

[1]) Wegen der offiziellen Ankündigung dieser Veränderung vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2175.

Die für das Jahr 1907 vorgeschlagene Tabelle der Atomgewichte ist hierbei abgedruckt.

## Internationale Atomgewichte 1907.

Da wegen des Wechsels der deutschen Orthographie verschiedene Möglichkeiten für die alphabetische Anordnung bestehen, wurde die vorliegende Tabelle alphabetisch nach den von der Orthographie unabhängigen Symbolen der Elemente geordnet.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ag* | Silber | 107·93 | *Na* | Natrium | 23·05 |
| *Al* | Aluminium | 27·1 | *Nb* | Niobium | 94 |
| *Ar* | Argon | 39·9 | *Nd* | Neodymium | 143·6 |
| *As* | Arsen | 75·0 | *Ne* | Neon | 20 |
| *Au* | Gold | 197·2 | *Ni* | Nickel | 58·7 |
| *B* | Bor | 11·0 | *O* | Sauerstoff | 16·000 |
| *Ba* | Baryum | 137·4 | *Os* | Osmium | 191 |
| *Be* | Beryllium | 9·1 | *P* | Phosphor | 31·0 |
| *Bi* | Wismut | 208·0 | *Pb* | Blei | 206·9 |
| *Br* | Brom | 79·96 | *Pd* | Palladium | 106·5 |
| *C* | Kohlenstoff | 12·00 | *Pr* | Praseodymium | 140·5 |
| *Ca* | Calcium | 40·1 | *Pt* | Platin | 194·8 |
| *Co* | Kadmium | 112·4 | *Ra* | Radium | 225 |
| *Ce* | Cerium | 140·25 | *Rb* | Rubidium | 85·5 |
| *Cl* | Chlor | 35·45 | *Rh* | Rhodium | 103·0 |
| *Co* | Kobalt | 59·0 | *Ru* | Ruthenium | 101·7 |
| *Cr* | Brom | 52·1 | *S* | Schwefel | 32·06 |
| *Co* | Cäsium | 132·9 | *Sb* | Antimon | 120·2 |
| *Cu* | Kupfer | 63·6 | *Sc* | Skandium | 44·1 |
| *Er* | Erbium | 166 | *Se* | Selen | 79·2 |
| *Eu* | Europium | 152 | *Si* | Silicium | 28·4 |
| *F* | Fluor | 19·0 | *Sm* | Samarium | 150·3 |
| *Fe* | Eisen | 55·9 | *Sn* | Zinn | 119·0 |
| *Ga* | Gallium | 70 | *Sr* | Strontium | 87·6 |
| *Gd* | Gadolinium | 156 | *Ta* | Tantal | 181 |
| *Ge* | Germanium | 72·5 | *Tb* | Terbium | 159·2 |
| *H* | Wasserstoff | 1·008 | *Te* | Tellur | 127·6 |
| *He* | Helium | 4·0 | *Th* | Thor | 232·5 |
| *Hg* | Quecksilber | 200·0 | *Ti* | Titan | 48·1 |
| *In* | Indium | 115 | *Tl* | Thallium | 204·1 |
| *Ir* | Iridium | 193·0 | *Tu* | Thulium | 171 |
| *J* | Jod | 126·97 | *U* | Uran | 238·5 |
| *K* | Kalium | 39·15 | *V* | Vanadium | 51·2 |
| *Kr* | Krypton | 81·8 | *W* | Wolfram | 184 |
| *La* | Lanthan | 138·9 | *X* | Xenon | 128 |
| *Li* | Lithium | 7·03 | *Y* | Yttrium | 89·0 |
| *Mg* | Magnesium | 24·36 | *Yb* | Ytterbium | 173·0 |
| *Mn* | Mangan | 55·0 | *Zn* | Zink | 65·4 |
| *Mo* | Molybdän | 96·0 | *Zr* | Zirkonium | 90·6 |
| *N* | Stickstoff | 14·01 | | | |

**F. W. Clarke. W. Ostwald.**
**H. Moissan. T. E. Thorpe.**

# Über endotherme und exotherme Dissociationsprozesse.

Von

**J. J. van Laar.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Aus den Versuchen von Deville und Troost geht hervor, dass beim Gleichgewicht:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

unter dem konstanten Druck von einer Atmosphäre bei 50° der Dissociationsgrad $\alpha$ des $N_2O_4$ schon 0·4 beträgt und bei 100° den Wert 0·9 erreicht hat. Bei etwa 150° ist die Dissociation vollständig.

Denkt man sich also bei 50° ein Gasgemisch von 3 g-Mol. $N_2O_4$ und 4 g-Mol. $NO_2$, so dass von den ursprünglichen 5 Mol. $N_2O_4$ 2 Mol. zu $NO_2$ dissociiert sind, so geschieht offenbar nichts, denn der Dissociationsgrad hat gerade den Gleichgewichtswert 0·4.

Enthält das Gemisch (immer bei 50°) 4 Mol. $N_2O_4$ und 2 Mol. $NO_2$, so dass $\alpha = 0·2$ statt 0·4, so wird so lange $N_2O_4$ in $NO_2$ übergehen, bis das Verhältnis wiederum 3 : 4 geworden ist. Da hierbei Wärme absorbiert wird, so kann man sagen, dass die Reaktion:

$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$$

eine endotherme ist.

Geht man dagegen bei 50° aus von einem Gemisch von 2 Mol. $N_2O_4$ und 6 Mol. $NO_2$, so dass $\alpha = 0·6$ ist, so wird $NO_2$ in $N_2O_4$ übergehen, bis das Verhältnis abermals 3 : 4 geworden ist. Hierbei wird jetzt Wärme frei werden, und man kann sagen, dass die Reaktion:

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$$

eine exotherme ist.

In diesem Lichte betrachtet, kann man also schwerlich die endothermen Reaktionen den exothermen gegenüberstellen, und z. B. sagen, wie dieses oft getan wird, dass bei niedrigern Temperaturen die endothermen Reaktionen überwiegen, bei höhern Temperaturen dagegen die endothermen. Denn es ist deutlich, dass wenn eine beliebige Reaktion exothermisch ist, die entgegengesetzte Reaktion endothermisch sein

wird. Und diese entgegengesetzte Reaktion ist bei Gleichgewichtsreaktionen ebenso gut möglich — wenn man sich nämlich nur an der entgegengesetzten Seite der Gleichgewichtslage befindet.

Doch gibt es immerhin auch Reaktionen, welche (theoretisch oder praktisch) nur in einer Richtung verlaufen, weil der Dissociationsgrad beim Gleichgewicht genau oder nahezu $= 0$ oder 1 ist, so dass alsdann die Reaktion entweder endotherm oder exotherm ist. In homogenen Systemen wird jedoch theoretisch dieser Dissociationsgrad niemals genau $= 0$ oder 1 sein, so dass man in solchen Systemen im abstrakten Sinne die beiden Reaktionen sich denken, und somit jede Reaktion als eine Gleichgewichtsreaktion auffassen kann.

Nun wird natürlich bei Gleichgewichten, wie $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, bei sehr niedrigen Temperaturen $\alpha$ in der Nähe von 0 liegen, so dass praktisch überhaupt nur die (exotherme) Reaktion $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ möglich ist; und bei sehr hohen Temperaturen, wo $\alpha$ in der Nähe von 1 sich befindet, wird praktisch nur die (endotherme) Reaktion $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ möglich sein — wenn man nämlich ausgeht von Gemischen, wo resp. $\alpha > 0$ und $\alpha < 1$ ist.

Die Aussage: bei niedrigen Temperaturen überwiegen die exothermen Reaktionen, bei hohen Temperaturen die endothermen, besagt also nichts anderes, als dass im ersten Falle die Dissociation (von zusammengesetzten Gasen z. B.) meistenteils unmerklich ist, im zweiten Falle dagegen fast vollständig. Und dieses ist gewiss nichts Neues. Denn bei den meisten wirklichen „Dissociations“prozessen ist die absorbierte Reaktionswärme $Q$ positiv, so dass das Gleichgewicht sich nach der Seite der „Dissociationsprodukte“ verschiebt.

Ein „wirklicher“ Dissociationsprozess ist nämlich ein solcher, wo aus zusammengesetzten Molekülen einfachere entstehen. So soll man beim Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, wenn von „Dissociation“ die Rede ist, die Reaktion immer in der Richtung $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ betrachten; bei $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ immer in der Richtung $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$; bei $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ stets in der Richtung $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$.

Es ist das alles selbstverständlich, aber es ist durchaus notwendig, dieses speziell zu betonen, weil es nur im genannten Falle Sinn hat, endotherme Reaktionen exothermen Reaktionen gegenüberzustellen. Sonst würde es nur von der Richtung abhängen, in welcher man eine beliebige Reaktion betrachtet. Jetzt kann man jedoch sagen: Eine exotherme Dissociation ist eine solche, wo die absorbierte Wärme $Q$ negativ ist (wie z. B. bei $2O_3 \rightarrow 3O_2$); eine endotherme Dissociation dagegen eine solche, wo $Q$ positiv ist.

Und nun ergeben sich die meisten Dissociationsprozesse als endotherme Prozesse; nur relativ wenige sind exotherm.

Aber diese exothermen Dissociationsprozesse werden bei sehr hohen Temperaturen **alle schliesslich endotherm** werden müssen, weil man leicht zeigen kann, dass die absorbierte Dissociationswärme $Q$, wenn dieselbe bei den gewöhnlichen Temperaturen negativ sein möchte, bei einer gewissen hohen Temperatur **immer positiv** werden wird. Denn $Q$ nimmt bekanntlich mit $T$ beständig zu [siehe z. B. Formel (45) auf Seite 24 von meinem Lehrbuch der mathematischen Chemie[1])].

Ich hielt dieses früher für selbstverständlich, doch weil es mir erschienen ist, dass die genannte Tatsache noch stets vielen unbekannt geblieben war, so bin ich darauf in meinen vor kurzem erschienenen sechs Vorträgen über das thermodynamische Potential usw.[2]) zurückgekommen (siehe Seite 70 u. f., und speziell die Bemerkung auf Seite 80). Jetzt will ich jedoch die Sache noch etwas ausführlicher beleuchten und beweisen, dass bei sehr hohen Temperaturen keine exothermen Dissociationen mehr möglich sind, so dass schliesslich jedes Gas in seine einfachsten Bestandteile dissociiert sein wird. Dass dieses für die Sonnen- und Fixsternentheorie von grosser Wichtigkeit ist, wird jedem deutlich sein. Denn die Möglichkeit des Bestehens von zusammengesetzten gasförmigen Verbindungen, wie man das früher in bezug auf die sogenannten „exothermen" Dissociationsvorgänge wohl für möglich hielt, wird bei Temperaturen von über 10000° wohl ganz ausgeschlossen sein, wenn es bei solchen hohen Temperaturen überhaupt keine exothermen Dissociationen mehr gibt.

2. Die Dissociationswärme:

$$Q = \Delta E + p\Delta V = q + p\Delta V$$

ist bei idealen Gasen bekanntlich gegeben durch:

$$\underline{Q = \{q_0 + \Sigma(\nu_1 k_1) . T\} + (\Sigma \nu_1) RT.}$$

Denn:

$$\Delta E = \Sigma(\nu_1 e_1) = \Sigma[\nu_1 (e_1)_0] + \Sigma(\nu_1 k_1) . T = q_0 + \Sigma(\nu_1 k_1) . T$$

und:
$$p\Delta V = p\Sigma(\nu_1 v_1) = p(\Sigma \nu_1) . v = \Sigma \nu_1 . RT.$$

Das Zeichen $\Sigma$ ist über alle an der Reaktion beteiligten Substanzen auszudehnen. Die Grössen $(e_1)_0$, $(e_2)_0$ usw. sind die sog. molekularen „Energiekonstanten", die Grössen $k_1$, $k_2$ usw. die molekularen Wärmekapazitäten bei konstantem, unendlich grossem Volumen. Die Koeffizienten $\nu_1$, $\nu_2$ usw. bezeichnen die an der Reaktion beteiligten Molekül-

[1]) Leipzig, J. A. Barth 1901. [2]) Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1906. Siehe auch Chem. Weekbl. Nr. 28, 1905.

zahlen, negativ zu nehmen bei den Körpern des verschwindenden Systems (auf der linken Seite der Reaktionsgleichung), positiv bei denjenigen des entstehenden Systems (auf der rechten Seite der genannten Gleichung). So ist z. B. bei der Reaktion $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$:

$$\Sigma[\nu_1(e_1)_0] = -(e_1)_0 + 2(e_2)_0; \quad \Sigma(\nu_1 k_1) = -k_1 + 2k_2.$$

Weiter ist:

$$\Sigma(\nu_1 v_1) = -v_1 + 2v_2 = -v + 2v = (-1+2)v = (\Sigma\nu_1)v,$$

da bei idealen Gasen die Molekularvolumina $v_1$, $v_2$ usw. alle einander gleich sind ($= v$). Wir erinnern ferner noch an die Beziehung:

$$e = e_0 + kT,$$

wodurch $\Sigma(\nu_1 e_1) = \Sigma[\nu_1(e_1)_0] + \Sigma(\nu_1 k_1)T$ wird.

Nun ist bei allen „wirklichen" Dissociationsprozessen $\Sigma\nu_1$, d. h. die Zunahme der Anzahl g-Moleküle zufolge der Dissociation, entweder $= 0$ (wie bei $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$, wo $\Sigma\nu_1 = -2+1+1 = 0$ ist), oder positiv (z. B. bei $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2 = -1+2 = 1$). Die äussere Arbeit $(\Sigma\nu_1)RT$ nimmt somit immer mit der Temperatur zu (oder ist im Grenzfall $= 0$).

Aber auch $\Sigma(\nu_1 k_1)$ ist entweder positiv, oder im Grenzfall (bei $HJ$ z. B.) $= 0$. Denn die Summe der Wärmekapazitäten der Substanzen im System, welches aus den einfachsten Molekülen besteht, ist bekanntlich immer grösser als die nämliche Summe des verschwindenden Systems. Nur in Fällen wie $HJ$ usw. sind die beiden Summen einander gleich.

So ist z. B. bei $J_2 \rightarrow 2J$ $\Sigma(\nu_1 k_1) = -k_1 + 2k_2 = -5 + 2.3 = +1$, weil bei zweiatomigen Gasen die Wärmekapazität bei konstantem, unendlich grossem Volumen $= 5$, und bei einatomigen Gasen $= 3$ ist. Bei $N_2O_4$ ist $k_1 = 11$ ungefähr; bei $NO_2$ ist $k_2 = 6{\cdot}5$, so dass $-11 + 2 . 6{\cdot}5 = +2$ ist.

Bei $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ ist $-2.7 + 2.5 + 1.5 = +1$, somit wiederum positiv.

Bei $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$ ist $\Sigma(\nu_1 k_1) = -2.7 + 3.5 = +1$, wie bei Wasserdampf.

Bei $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ ist $\Sigma(\nu_1 k_1) = -2.7{\cdot}5 + 4.5 = 5$ usw. usw.

Nur bei $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$ ist $\Sigma(\nu_1 k_1) = -2.5 + 2.5 = 0$: Aus zwei zweiatomigen Molekülen entstehen wiederum zwei zweiatomige Moleküle.

Wir sehen also deutlich, dass — noch abgesehen von der äussern Arbeit $(\Sigma\nu_1)RT$ — die innere Dissociationswärme $q$, gegeben durch:

$$q = q_0 + \Sigma(\nu_1 k_1) . T,$$

im allgemeinen immer mit der Temperatur zunimmt.

Ist daher bei den gewöhnlichen Temperaturen $q$ negativ, weil $q_0$ negativ, d. h. grösser negativ als $\Sigma(\nu_1 k_1).T$ positiv ist (exotherme Dissociationen), so wird jedenfalls bei genügend hohen Temperaturen die Wärme $q$, und à fortiori die totale Wärme $Q = q + (\Sigma\nu_1)RT$ positiv werden müssen, so dass die Dissociation in eine endotherme übergehen wird.

Bemerkung. Möchte man je in Zweifel sein, welches System als das einfachere zu betrachten ist, wie es z. B. bei Dämpfen von zusammengesetzten organischen Körpern der Fall sein könnte, so wird jedesmal die Regel gelten (als Definition): Dasjenige System ist das einfachere, wofür $\Sigma\nu_1$ oder $\Sigma(\nu_1 k_1)$ oder beide am grössten sind. Aber solche zweifelhaften Fälle werden wohl äusserst selten vorkommen.

Jetzt wollen wir noch ein paar Beispiele berechnen. Bringen wir jedoch erst die Beziehung:

$$Q = \{q_0 + \Sigma(\nu_1 k_1).T\} + (\Sigma\nu_1)RT$$

in eine noch etwas modifizierte Gestalt.

Da nämlich $\Sigma(\nu_1 k_1) + (\Sigma\nu_1)R = \Sigma\{\nu_1(k_1 + R)\}$ ist, und $k + R$ nichts anderes ist als die spezifische Wärme des betreffenden idealen Gases bei konstantem Druck $= k'$ ($R = 2$, wenn $k$ in g-Kalorien ausgedrückt wird), so kann auch geschrieben werden:

$$\underline{Q = q_0 + \Sigma(\nu_1 k_1').T.}$$

Nun ist z. B. bei der Reaktion:

$$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$$

$Q = -2.33500 = -67000$ g-Kal. ungefähr. $k_1$ ist $= 6{\cdot}5$ ungefähr, folglich $k_1' =$ ca. $8{\cdot}5$. Weiter ist $k_2 = 5$, also $k_2' = 7$. Wir haben demnach: $\Sigma(\nu_1 k_1') = -2.8{\cdot}5 + 3.7 = 4$,

und es wird erst bei einer Temperaturerhöhung von ca. 17000° die exotherme Reaktion in eine endotherme übergehen. Aber alsdann werden sehr wahrscheinlich sowohl $O_2$ wie auch $O_3$ sich schon merklich in die einzelnen Atome $O$ dissociiert haben, so dass schon vorher $\Sigma(\nu_1 k_1')$ allmählich einen grössern Wert annehmen wird, wodurch der Umschlag schon bei weit niedrigern Temperaturen stattfinden wird.

Bei der Reaktion: $2\,N_2O \rightarrow 2\,N_2 + O_2$

ist $Q = 2 \cdot -17900 = -36000$ g-Kal., während $\Sigma(\nu_1 k_1')$ wiederum ungefähr $= 4$ ist. In diesem Falle wird die exotherme Reaktion jedenfalls unter 9000° in eine endotherme übergegangen sein.

Bei: $2\,NO_2 \rightarrow N_2 + 2\,O_2$

ist $Q = 2 \cdot -7650 = -15300$ g-Kal., und wie oben $\Sigma(\nu_1 k_1') =$ ca. 4. Hier ist also schon gegen 4000° das Vorzeichen von $Q$ geändert.

Sei es denn auch, dass in vielen Fällen erst bei sehr hohen Temperaturen der Umschlag im Vorzeichen von $Q$ erfolgt, dass dieser Umschlag schliesslich stattfinden **muss**, ist nach dem Obigen unzweifelhaft.

3. Die Fig. 1 und 2 geben eine graphische Darstellung vom Verlauf des Dissociationsgrades $\alpha$ mit der Temperatur, resp. bei endothermen und bei exothermen Prozessen.

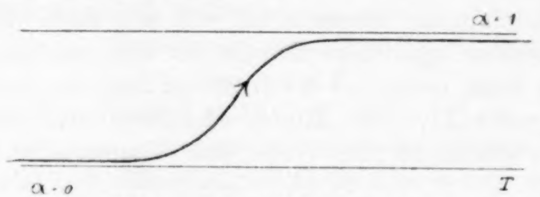



Fig. 1. $Q$ positiv (endotherm).

Bei exothermen Dissociationen wird somit der Dissociationsgrad $\alpha$ immer einen Minimalwert annehmen, und zwar bei der oben berechneten Temperatur, wo das Vorzeichen von $Q$ umgekehrt wird.

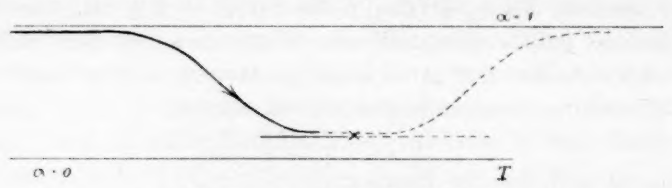



Fig. 2. $Q$ negativ (exotherm).

Der in den Fig. 1 und 2 angegebene Verlauf der Dissociation geht auch hervor aus der Formel von Gibbs [siehe u. a. meine oben zitierten sechs Vorträge, Seite 68, Formel (4)]:

$$\Pi c_1^{\nu_1} = a T^{b+\Theta} e^{-\frac{q_0}{RT}} p^{-\Theta} = \frac{K}{p^\Theta},$$

wo $b = \frac{1}{R} \Sigma(\nu_1 k_1)$ und $\Theta = \Sigma \nu_1$.

Dass hier gehörig: $\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2}$

ist, kann leicht gezeigt werden. Denn es ist:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{b+\Theta}{T} + \frac{q_0}{RT^2} = \frac{q_0 + RT(b+\Theta)}{RT^2} =$$

$$= \frac{q_0 + \Sigma(\nu_1 k_1) . T + (\Sigma \nu_1) RT}{RT^2},$$

in welchem Ausdruck der Zähler $= Q$ ist (siehe oben § 2).

Nehmen wir nun in erster Linie $q_0$ negativ an, so dass die Dissociation bei den gewöhnlichen Temperaturen exotherm sein wird (Fig. 2). Da $b$ und $\Theta$ positiv sind (im Grenzfall $= 0$, aber niemals negativ), und $a$ der Sache nach positiv ist, so nähert sich der Wert von $K$ bei negativem $q_0$:

$$\text{bei } T = 0 \quad \text{zu } a.0\,.e^{+\infty} = +\infty \text{ (da } e^{\infty} \text{ überwiegt)},$$
$$\text{,, } T = \infty \quad \text{,, } a.\infty.e^{+0} = +\infty.$$

[Nur wenn $b$ und $\Theta$ beide $= 0$ sein möchten, nähert sich der Wert von $K$ bei $T = \infty$ zu $a.1.1 = a$, d. h. zu einem Grenzwert.][1])

Nun korrespondiert mit $K = \infty$ der Wert $\alpha = 1$, und damit ist nochmals die Richtigkeit der Fig. 2 bewiesen.

Ist jedoch $q_0$ positiv (endotherme Dissociationen), so nähert sich $K$ bei:

$$T = 0 \quad \text{zu } a.0\,.e^{-\infty} = 0,$$
$$T = \infty \quad \text{,, } a.\infty.e^{-0} = \infty.$$

[Wenn, wie bei $HJ$, $b$ und $\Theta = 0$ sind, nähert sich $K$ bei $T = \infty$ dem Grenzwert $a$, solange nämlich das $J_2$ oder das $H_2$ selber sich nicht weiter dissociieren.]

Bei $T = 0$ ist folglich $\alpha = 0$, und bei $T = \infty$ ist $\alpha = 1$, was mit Fig. 1 übereinstimmt.

---

[1]) Dieser Koeffizient $a$ ist in dem Gibbsschen Ausdruck (1878):

$$\log K = \log a + (b + \Theta) \log T - \frac{q_0}{RT} \quad \text{(siehe S. 638)}$$

gegeben durch $\log a = -{}^1/_R \Sigma \nu_1 (k_1 + R - (s_1)_0 - R \log R)$, wo $(s_1)_0$ usw. die Entropiekonstanten der Komponenten sind. Nernst hat indirekt obigen Ausdruck für $\log K$ aus $\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2}$ zurückberechnet, und zwar durch passende Annahmen bezüglich des Wertes von $Q$, doch waren alsdann Überwiegungen anderer Art notwendig, um etwas über die Konstante $\log a$ auszusagen. Siehe auch S. 69 und 80 meiner sechs Vorlesungen (1905), S. 12 und 24 meines Lehrb. d. math. Chem. (1901) und meinen Aufsatz vom Jahre 1892 in dieser Zeitschr. **10,** 245 ff.

2. November 1906.

# Bücherschau.

**Ratgeber für Anfänger im Photographieren** und für Fortgeschrittenere von Ludwig David. 33. bis 35. verbesserte Auflage, 97. bis 105. Tausend. Halle a./S., W. Knapp 1906. Preis M. 1.50.

Das wohlbekannte, äusserst zweckmässige Werkchen stellt sich hiermit in einer Jubiläumsausgabe dar, nachdem es das hundertste Tausend überschritten hat und damit in den Rang des Struwelpeters und des Trompeters von Säckingen getreten ist, die es neben wenigen andern Werken zu einer derartig grossen Verbreitung gebracht haben. Der billige Preis bei dem reichen und durchweg vortrefflichen Inhalte rechtfertigen vollauf diese allgemeine Anerkennung. Gleichzeitig kennzeichnet der Umstand die ungeheuere Verbreitung, welche die Photographie zur Zeit in den Kreisen der Liebhaber gewonnen hat. Dies ist eine hocherfreuliche Erscheinung, denn jeder neue Jünger der schwarzen Kunst vermehrt gleichzeitig die Gemeinde derer, welche die ungeheuere Bedeutung chemischen Wissens für unsere Kultur begreifen und anerkennen. *W. O.*

---

**Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie.** Berichte über die Fortschritte des Jahres 1903. Herausgegeben von H. Danneel. X. Jahrgang. XII + 930 S. Halle a./S., W. Knapp 1905. Preis M. 26.—.

Die Geschichte des vorliegenden Jahrbuchs ist eng verknüpft mit der Geschichte der Deutschen Bunsengesellschaft, früher Elektrochemischen Gesellschaft. Ebenso wie diese ihre Ziele auf die gesamte Allgemeine Chemie hat ausdehnen müssen, so ist die gleiche Notwendigkeit unwiderstehlich über den Jahresbericht gekommen, und dies ist nun auch im Titel, wenn auch in etwas anderer Weise als bei der Gesellschaft, zum Ausdrucke gebracht worden. Unter der fleissigen und gewissenhaften Redaktion des nunmehr alleinigen Herausgebers wird der Jahresbericht seine nützliche und zeitersparende Tätigkeit zweifellos mit ungeschwächtem Erfolge weiter ausüben.

Am Schlusse der Vorrede bittet der Herausgeber dringend die Verfasser einschlägiger Arbeiten um Zusendung von Sonderabdrücken, um die Ordnung der Literatur und ihre Vorlegung an die Mitarbeiter zu erleichtern. Diese Bitte sei hier weitergegeben, denn jeder Mitarbeiter in unserer Wissenschaft sichert sich nicht nur hierdurch eine besonders liebevolle Berücksichtigung seines eigenen Geisteskindes, sondern trägt auch das seine für die rechtzeitige Herstellung des Berichtes bei. *W. O.*

---

**Die qualitative Spektralanalyse** anorganischer und organischer Körper von J. Formanek. Zweite, vermehrte Auflage. XI + 333 S. Berlin, R. Mückenberger 1905. Preis M. 12.—.

Von der seinerzeit (**36**, 252) angezeigten und günstig beurteilten ersten Auflage unterscheidet sich die vorliegende zweite durch eine erhebliche Erweiterung der Beschreibung der Apparate, sowie der gekennzeichneten Spektren. Die praktische Brauchbarkeit des Werkes, welche der ersten Auflage die günstige Aufnahme verschafft hat, hat hierdurch noch gewonnen. *W. O.*

---

# Über Spektrallampen. V.[1])

Von

**Ernst Beckmann.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

## Neue einfache Spektrallampen für das chemische Praktikum.

Die einfachste Vorrichtung zur spektroskopischen Untersuchung hat Bunsen angegeben, dieselbe besteht darin, die Substanz mit Hilfe eines Platinöhrs in die Bunsenflamme einzuführen. Da hier die Substanz der Flamme in grösster Konzentration geboten wird, dürfte diese Probe die empfindlichste sein; dafür sind aber die Färbungen nicht gleichmässig und nur von relativ kurzer Dauer. Um für Demonstrationszwecke und länger dauernde Beobachtungen gleichmässige Flammenfärbungen zu erhalten, habe ich in den vorhergehenden Mitteilungen empfohlen, die Färbungen durch Zerstäubung der Lösungen vorzunehmen.

Die Zerstäubung bewirkte ich erstens mittels poröser Körper, welche sich in der Lösung befanden und beim Durchpressen von Luft Nebel von Lösung in die Flamme überführten; zweitens mittels Elektrolyse, bei welcher die Gasentwicklung denselben Effekt zu erzielen gestattete; drittens durch direkte Zerstäubung der Lösung mittels Anblasens durch einen Winkelzerstäuber nach dem Prinzip der Inhalationsapparate.

Obwohl für Demonstrationszwecke diese Apparate ihren Zweck erfüllt haben, und die letzterwähnten Winkelzerstäuber im Laboratorium ohne besondere Hilfsmittel anwendbar sind, habe ich doch eine weitere Vereinfachung für das analytische Praktikum anstreben zu müssen geglaubt, um mit dem eingebürgerten Platindrahtverfahren auch in bezug auf Bequemlichkeit konkurrieren zu können.

---

[1]) I. Mitteilung: Diese Zeitschr. **34,** 593 (1900). — II. Mitteilung: Diese Zeitschr. **35,** 443 (1900). — III. Mitteilung: Diese Zeitschr. **35,** 652 (1900). — IV. Mitteilung: Diese Zeitschr. **40,** 465 (1902).

Das neue Verfahren geht auf einen Versuch von Bunsen zurück, welchen derselbe zur Demonstration der Umkehrung einer Natriumflamme angegeben hat. Dabei ist die Zerstäubung auf chemischem Wege ausgeführt durch Einbringung einer Kochsalzlösung in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure, welches sich in einer Flasche befand. Da das darüber geleitete Leuchtgas im Bunsenbrenner wenig intensive Flammenfärbung zeigte, hatte ich bisher von diesem Verfahren abgesehen. Besorgt man aber den Transport der Sprühnebel in die Flamme, nicht wie Bunsen durch das Leuchtgas, sondern durch die in viel grösserer Menge vom Brenner angesogene Luft, so lässt sich auch durch chemische Zerstäubung eine sehr gute Flammenfärbung erhalten. Die entsprechende Vorrichtung ist äusserst einfach herzustellen und jedem Bunsenbrenner bequem anzupassen. In Fig. 1 ist die neue Spektrallampe in einfacher Ausführung abgebildet. Über den gewöhnlichen Bunsenbrenner *a* mit Zündflamme ist der chemische Zerstäuber aus Glas *b, c, d, e* geschoben, derselbe ruht ohne Dichtung unten auf der Reguliervorrichtung für Luftzufuhr so auf, dass die Luftlöcher des Brenners innerhalb *c* liegen. Auch mit dem Brennerrohr ist der Teil *b* des Zerstäubers nicht durch besondere Dichtung verbunden, so dass die ganze Vorrichtung nach oben vom Brenner abgezogen und ohne weiteres wieder auf denselben aufgesetzt werden kann. Zwei Glaswarzen *f* sollen ermöglichen, den Zerstäuber aufrecht auf den Tisch zu stellen. Zum Gebrauch bringt man in den U-förmigen Teil *e* des Zerstäubers einige Stückchen Zink, gibt dazu die zu untersuchende Lösung und säuert event. mit Salzsäure oder Schwefelsäure so weit an, dass eine schwache Wasserstoffentwicklung entsteht, die keinen Schaum bildet oder jedenfalls einen Teil der Flüssigkeit vom Schaum freilässt. Zu starke Entwicklung gibt durch Schaumbildung und Erwärmung, infolge von Vereinigung der kleinen Gasbläschen, eine weniger intensive oder gar keine Färbung. Bei geöffneten Luftlöchern des angezündeten Brenners wird sofort Luft durch den Zerstäuber zur Flamme angesogen; dadurch gelangen die Sprühnebel in die Flamme und färben diese infolgedessen sehr intensiv.

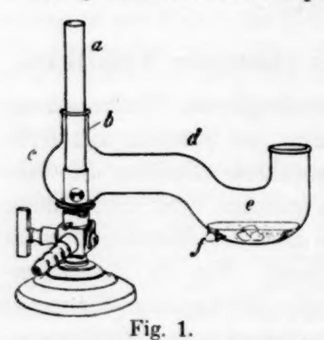


Fig. 1.
**Spektrallampe 1906 mit chemischem Zerstäuber. 1/4 wirkl. Grösse.**

Bei hochbrennender Flamme kommt wegen starken Nachströmens von Luft niemals Verpuffung vor; wenn aber nur die Zündflamme bei

starker Wasserstoffentwicklung brennt, kann die Flamme in übrigens niemand gefährdender Weise in den Zerstäuber zurückschlagen.

Um die Wasserstoffentwicklung auch bei Anwendung von verdünnter Säure sofort eintreten zu lassen, und möglichst kleine Gasbläschen in gleichmässiger Entwicklung zu erhalten, empfiehlt es sich, das Zink zu verkupfern. Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Versuchen von Herrn Privatdozent Dr. Lockemann[1]) wird zu diesem Zweck das Zink mit 0·5%iger Kupfersulfatlösung übergossen, eine Minute damit in Berührung gelassen und sodann wieder abgespült. Zum Aufbewahren ist das so präparierte Zink zu trocknen. Bei Anwendung von je 5 ccm Lösung gelingt es noch bequem unter den Bedingungen des Praktikums, d. h. ohne Verdunklung bei Richten des Spektroskops gegen einen schwarzen Schirm, zu erkennen:

| | | |
|---|---|---|
| 1 | mg | Calcium |
| 2 | „ | Strontium |
| 15 | „ | Baryum |
| 0·1 | „ | Lithium |
| 3 | „ | Kalium |

Durch Verdünnung konzentrierterer Lösung bis zur Beobachtungsgrenze lässt sich ganz annähernd abschätzen, wieviel Metall in der Lösung vorlag.

Für Baryum, welches übrigens chemisch durch Strontiumsulfat oder Alkalichromat besonders leicht zu konstatieren ist, wäre eventuell noch eine Nachprüfung nötig. Zweckmässig fällt man aus Gemischen von Alkalien und alkalischen Erden zunächst das Baryum mit Chromat und prüft den abfiltrierten Niederschlag und das Filtrat direkt nach Ansäuern spektroskopisch eventuell im Dunkelzimmer.

Um Spuren Natrium von grössern Mengen zu unterscheiden, genügt es, vor das Spektroskop Kobaltglas zu halten, welches auf Lösungen mit bestimmtem Gehalt geeicht ist. Nimmt man z. B. eine Lösung, welche im ccm 0·1 mg Natrium enthält, und beobachtet die Natriumlinie unter Aufeinanderlegen von so viel Kobaltgläsern, dass die Natriumlinie verschwindet, so wird bei einer zu untersuchenden Lösung nur Natrium gefunden, wenn deren Konzentration grösser ist. Ebenso lassen sich bei andern Metallen durch Verwendung entsprechender Farbgläser quantitative Urteile gewinnen.

Zur Identifizierung von Linien genügt es meist, zu der zu untersuchenden Flüssigkeit noch etwas von dem vermuteten Metall in Lösung

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 424 (1905) **19**, 1362 (1906).

hinzuzusetzen; man wird dann sehen, ob die auf dieses Metall gedeuteten Linien dadurch bestätigt werden, dass sie intensiver hervortreten.

Noch sicherer ist die Identifizierung unter Anwendung eines Vergleichsprismas und einer zweiten Spektrallampe, die seitlich aufgestellt und nacheinander mit den Vergleichslösungen beschickt wird. Verwendet man Vergleichslösungen von bestimmtem Gehalt, so lassen sich, insbesondere wenn die Lösungen genügend verdünnt werden, annähernde Angaben auch über die Konzentration machen. Für die Beurteilung ist es allerdings nicht ohne Belang, ob die Metalle einzeln oder miteinander gemengt vorhanden sind.

Will man in einer Analyse auf alkalische Erden und Alkalien prüfen, so können zuvor die Gruppenfällungen mit Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefelammonium gemacht werden, um das resultierende Filtrat ohne Entfernung des Magnesiums und des Ammoniums spektralanalytisch zu untersuchen.

Da aber Zink sowohl Arsen, Antimon und Zinn, als auch Quecksilber und Kupfer leicht ausfällt, die etwa in Lösung befindlichen Metalle Silber, Gold, Platin, Blei, Wismut, Kadmium, Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt aber nicht stören, genügt es, das Analysenobjekt mit Zink und geringer Menge Säure zu digerieren, um das Filtrat sofort spektroskopisch untersuchen zu können.

Borsäure stört in wässeriger Lösung auch nach Zusatz von Säure nicht, ihr spektroskopischer Nachweis gelingt aber, wenn man die Substanz mit Methyl- oder Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure in den Zerstäuber bringt. Der flüchtige Borsäureester wird auch ohne die Entwicklung von Gasbläschen durch die angesaugte Luft in die Flamme übergeführt. Auch Äthylalkohol liefert hier eine reine, keinen glühenden Kohlenstoff ausscheidende Flamme. Alle flüchtigen Stoffe werden in die Flamme hineingesogen; z. B. genügt es, Chloroform in Nähe der Zerstäubungsöffnung zu bringen, um in der Flamme sofort die intensivste Chlorreaktion mit *Cu* zu erhalten. Es ist auch möglich, in dem Zerstäuber durch Erwärmen mit Säure Mineralaufschlüsse zu machen und durch Zusatz von Zink sofort zur spektroskopischen Untersuchung zu schreiten. Anderseits gestattet der Zerstäuber im Falle zu starker Wasserstoffentwicklung oder zu heftiger Reaktion bequeme Abkühlung durch eine darunter gesetzte Schale mit Wasser eventuell unter Zusatz von Eis. Wenn bisher nur von einer Zerstäubung durch Wasserstoffentwicklung mit Zink und Säure die Rede war, so ist es selbstverständlich, dass ebensogut Aluminium, Magnesium, Eisen usw. und Säure verwendet werden können. Man ist aber auch nicht auf die

Anwendung von Wasserstoffentwicklung angewiesen, z. B. lässt sich eine dauernde Kupferflamme durch Entwicklung von Sauerstoff mittels Wasserstoffperoxyd (Perhydrol Merck) und Platinmohr unter schwachem Erwärmen erzielen.

Der neue Zerstäuber bietet den Vorzug, dass er leicht jedem Brenner angepasst werden kann. Bei einem Brenner mit Schornstein lässt sich der Zerstäuber in zwei übereinander schiebbare Teile *b*, *c* und *d*, *e* zerlegen (Fig. 2), wodurch eine Auswechslung des Zerstäubungsgefässes

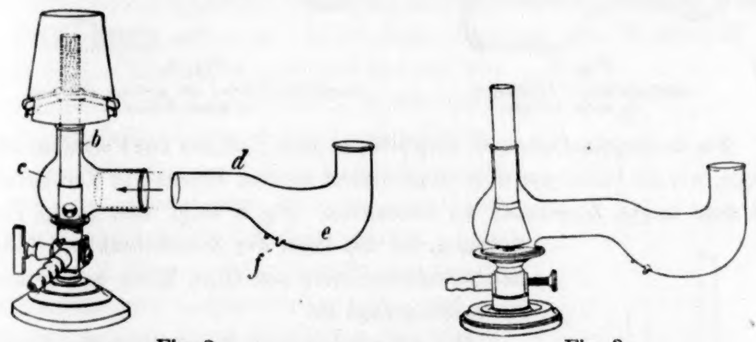



**Fig. 2.** Zerlegbarer Zerstäuber für Brenner mit Schornstein. 1/4 wirkl. Grösse.

**Fig. 3.** Zerstäuber für grössern Teclubrenner. 1/6 wirkl. Grösse.

ohne Entfernung des Schornsteinträgers ermöglicht wird. Fig. 3 zeigt die Verwendung des Zerstäubers in Verbindung mit einem grossen Teclubrenner. Wie man sieht, ist die Verschlussscheibe des Brenners durch Auflage eines Metallplättchens verbreitert, so dass der birnenförmig aufgeblasene Teil des Zerstäubers darauf gestellt und, wenn nötig, durch einen Bleiring niedergedrückt werden kann. Diese Vorrichtung lässt sich auch zur Erzeugung von monochromatischem Licht und besonders von Natriumflammen zu polarimetrischen Untersuchungen usw. bequem benutzen. Sehr leicht ist es auch, die Zerstäubungsvorrichtung für elektrolytische Zersetzung einzurichten (Fig. 4), oder für Zerstäubung mit Pressluft unter Anwendung poröser Körper (Fig. 5).

Für das chemische Praktikum dürfte aber die chemische Zerstäubung als die geeignetste erscheinen. Besonders angenehm ist die Durchsichtigkeit bei geringer Zerbrechlichkeit, das bequeme Auswechseln und schliesslich auch das bequeme Reinigen der Apparate. Bei Anwendung von Zink usw. bleibt der nicht verbrauchte Teil desselben nach dem Ausspülen mit Wasser im Apparat zurück, und dieser ist zu einem neuen Versuch sofort bereit. Schon früher habe ich, und zwar zuerst darauf hingewiesen, dass bei Anwendung metallener Bunsen-

brenner trotz eingetretener Verunreinigung mit Aufhören der Zerstäubung die Flamme alsbald wieder farblos brennt. Bei Auswechslung der Flüssigkeiten im Zerstäuber ist man durch den vorhergehenden Versuch in keiner Weise gestört. Nur gelegentlich braucht das Brennerrohr ausgespült zu werden.

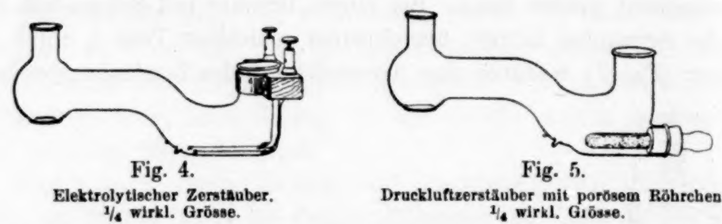


Fig. 4. Elektrolytischer Zerstäuber. 1/4 wirkl. Grösse.

Fig. 5. Druckluftzerstäuber mit porösem Röhrchen. 1/4 wirkl. Grösse.

Für dauernden Gebrauch empfiehlt es sich, Brenner aus Porzellan oder solche, wie sie leicht aus Glas improvisiert werden können, in Verbindung mit dem neuen Zerstäuber zu verwenden. Fig. 6 zeigt eine solche Vorrichtung, die mit Hilfe des Zerstäubers und Laboratoriumshilfsmitteln aus Glas, Kork und Gummi zusammengefügt ist.

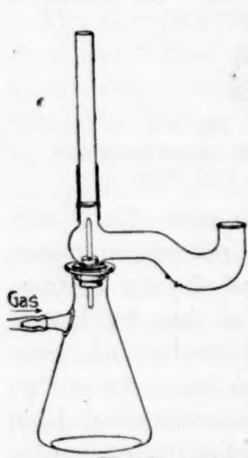
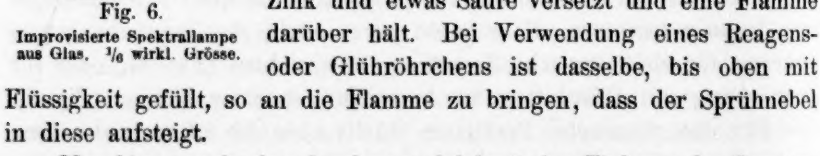



Fig. 6. Improvisierte Spektrallampe aus Glas. 1/6 wirkl. Grösse.

Die auf chemischem Wege erzeugten Sprühnebel kann man auch von aussen an die Flamme herantreten lassen unter Benutzung der in frühern Abhandlungen abgebildeten Apparate.

Jede gasentwickelnde Flüssigkeit färbt eine darüber gehaltene Flamme, wenn nur durch die Luftbewegung der Flüssigkeitsstaub in die Flamme gebracht wird. Die Probe kann ausgeführt werden, indem man in einem flachen Schälchen oder auf einem Porzellandeckel die Substanz mit Zink und etwas Säure versetzt und eine Flamme darüber hält. Bei Verwendung eines Reagens- oder Glühröhrchens ist dasselbe, bis oben mit Flüssigkeit gefüllt, so an die Flamme zu bringen, dass der Sprühnebel in diese aufsteigt.



Man kann auch eine durchweg gleichmässige Färbung der Bunsenflamme ohne weiteres erzielen, wenn ein vereinfachter, sehr leicht aus Glas zu imitierender Bunsenbrenner nach Allihn oder Marshall mit Luftzuführung von unten zur Verfügung steht. Sobald derselbe über die gasentwickelnde Mischung gebracht wird, werden die Sprühnebel in die Flamme hineingesogen. Fig. 7 zeigt eine derartige Versuchsanordnung, bei der sich die Lösung in einem flachen Schälchen befindet,

während darüber der Brenner auf einem Dreieck aus verzinntem Kupferdraht steht. Natürlich kann auch mit beliebigen Mengen des Objekts auf einer ebenen oder vertieften Fläche, auf einem Uhrglas, in einem Farbnapf, eventuell sogar auf der hohlen Hand der Färbungsversuch angestellt werden.

Diese Formen der Versuchsanordnung dürften selbst die Platindrahtmethode sowohl an Billigkeit, als auch an Einfachheit übertreffen. Dass sie diese an Empfindlichkeit nicht erreicht, dürfte für das analytische Praktikum gleichfalls von Vorteil sein.

Zünder mit Sparflamme gestatten, auch Beobachtungen in der Wasserstoffflamme vorzunehmen. Leitet man allerdings den Wasserstoff einfach in den Zerstäuber und lässt ihn aus dem Hauptrohr des Brenners brennen, so erhält man nur geringe Färbung an der Spitze der Flamme. Anblasen der Flamme mit Luft oder Sauerstoff, am besten mittels eines Lötrohrs, bringt aber alsbald eine intensive Färbung hervor.

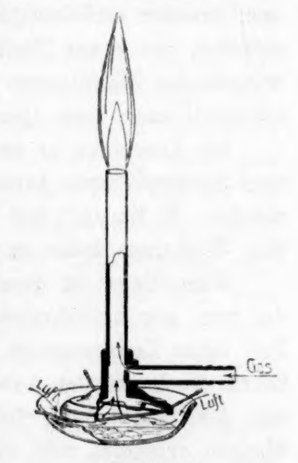



Fig. 7.
**Verwendung eines vereinfachten Bunsenbrenners mit Luftzufuhr von unten. 1/4 wirkl. Grösse.**

Die Erklärung dafür liegt in der neuern Erkenntnis von C. Fredenhagen[1]), dass die Metallfärbungen im wesentlichen Oxydationsphänomene sind. Die mit Sprühnebel durchsetzte Wasserstoffflamme lässt sich völlig entleuchten durch Abkühlen der leuchtenden Spitze mit kaltem Porzellan usw. Einblasen von Sauerstoff bringt aber sofort die Flamme zum Leuchten.

Eine gefärbte Wasserstoffflamme wird zweckmässig dadurch erhalten, dass man die Zündflamme bei geschlossenem Brennerhahn mit Wasserstoff speist, nachdem sie durch Abbiegen des Zuleitungsröhrchens in die Mitte der Brenneröffnung gebracht ist und wie gewöhnlich den Sprühnebel unter Zutritt von Luft aufsteigen lässt. Gelegentliche Verpuffung ist, wie schon oben erwähnt, unbedenklich.

Ersetzt man die Luft durch Einleiten von Sauerstoff in den Zerstäuber nach zweckmässigem Abdichten desselben gegen den Brenner mit Gummischlauch, so wird beim Brennen von Wasserstoff aus der Zündflamme eine Knallgasflamme erhalten, in der z. B. beim Zerstäuben von Kalium-Salzlösungen die violette Linie intensiv leuchtend erscheint. Gelegentliche Bildungen von Knallgasmischungen in Brenner oder Zerstäuber bringen beim Rückschlagen der Flamme auch hier keinerlei Gefahr.

---

[1]) Ann. d. Physik (4) 20, 133 (1906).

Man kann auch umgekehrt, jedoch nicht so empfehlenswert, den Wasserstoff aus dem Hauptrohr brennen lassen und Sauerstoff durch das Zündflammenrohr zublasen.

Die Wirkung des Sauerstoffs wird besonders deutlich, wenn man um die gefärbte Zündflamme Chlor leitet. Bei genügender Menge desselben verschwinden die charakteristischen Linien sowohl bei Alkalien, als auch bei alkalischen Erden vollständig. Sie treten aber alsbald wieder auf, wenn das Chlor durch Nachblasen von Luft oder Sauerstoff verdrängt wird.

Sollten bei den hohen Temperaturen die Färbungen des sich aus dem Brenner verflüchtigenden Kupfers stören, so lässt sich durch Einschieben von etwas Platinblech in die Öffnung des Brenners und Umwickeln der Zündflamme mit Platinblech dem Übelstand leicht abhelfen; eventuell kann auch Quarzglas Verwendung finden.

Im Anschluss an meine frühern Arbeiten sind von anderer Seite zwei Spektrallampen konstruiert worden, die ich nicht unerwähnt lassen möchte. E. Rupp[1]) hat bei einem aus Glas gefertigten Bunsenbrenner den Winkelzerstäuber in den untern Teil des Brennerrohrs verlegt.

Neuerdings ist durch E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers[2]) die von mir herrührende elektrolytische Zerstäubung in den untern Teil eines Teclubrenners eingebaut worden. Der von mir zuerst geführte Nachweis der Anwendbarkeit von Metallbrennern in Verbindung mit der Zerstäubung findet dadurch willkommene Bestätigung. Im übrigen erscheint mir die Verlegung des Zerstäubers in ein seitliches durchsichtiges Rohr, entsprechend der Fig. 1—6, sowie die Versuchsanordnung nach Fig. 7 für die Praxis bei weitem vorteilhafter.

Bei dieser Arbeit hat mich Herr Privatassistent Dr. O. Liesche wertvoll unterstützt, wofür ich ihm auch hier verbindlichst danke.

Die Firma O. Pressler in Leipzig hat die Modelle gefertigt; die Zerstäuber samt Brenner können sowohl von dieser als auch von dem Mechaniker des Laboratoriums für angewandte Chemie bezogen werden. Fast immer ist eine Anpassung an vorhandene Brenner bei deren Einsendung möglich.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 107 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2629 (1906). — Chemiker-Zeitung **30**, 704 (1906).

Leipzig, den 20. November 1906.

# Oxydation des Wasserstoffs mittels Schwefelsäure.

Von

**Jaroslav Milbauer.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

## Einleitung.

Zu dieser Arbeit gab Veranlassung die Beobachtung, die mir bei Gelegenheit des Studiums der Kjeldahlschen Methode[1]) zuteil ward. Bei der Zersetzung organischer Stoffe mittels Schwefelsäure verwendete ich anfangs Wasserstoff zur Entfernung der entstandenen Gase und konnte hierbei konstatieren, dass bei der Temperatur, bei der ich die Versuche ausführte (213°), sich eine grössere Menge von Schwefeldioxyd bildete, als wenn Kohlendioxyd zur analogen Gasentfernung verwendet wurde. Während eines blinden Versuches ergab es sich, dass die Schwefelsäure, wenn aus derselben alle organischen Stoffe entfernt waren, doch von Wasserstoff reduziert wird, und Schwefeldioxyd sich bildete.

Ähnliche Beobachtungen erfolgten schon von verschiedenen Seiten. Vor allem waren es Fourcroy und Thénard[2]), die konstatierten, dass Schwefelsäuredämpfe mit Wasserstoffgas durch glühende Röhren geleitet nach Umständen derart reagieren, dass sich Schwefeldioxyd, Schwefel oder Schwefelwasserstoff bilden, die Reaktion also mehrere Stufen aufweisen könne.

Als G. J. Warner[3]) Schwefelsäure destillierte, leitete er Wasserstoff ein, um eine ruhigere Abkochung zu erzielen. Er fand, dass sich immer eine bedeutende Menge von Schwefeldioxyd bildete. In seiner ursprünglichen Mitteilung behauptet er, die Reaktion beginne bei 160°, und mit steigender Temperatur wachse auch die Einwirkung des Wasserstoffs. Weitere Mitteilungen erfolgten jedoch nicht.

Wie erwähnter Autor, sprechen von ähnlicher Beobachtung Dittmar und Henderson[4]).

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung erfolgte in den Besprechungen der böhmischen Akademie.

[2]) Dammer 1, S. 644. [3]) Chem. News 28, 13.

[4]) Proc. Roy. Soc. Glasgow 22, 33.

Die Reduktion der Schwefelsäure mittels Wasserstoff war auch Gegenstand einer Arbeit Berthelots[1]). Er fand, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 250° eine teilweise Reduktion erfolge. Leitet man Wasserstoff eine Stunde durch Schwefelsäure, so bildet sich kein Schwefeldioxyd; waren jedoch 16 ccm Wasserstoff mit 3·7 ccm Schwefelsäure in einer Röhre eingeschmolzen, so waren nach zwei Monaten $^3/_4$ des Wasserstoffs absorbiert. Licht übte auf diese Absorption keine Einwirkung aus. Berthelot fand, dass die hierbei entwickelte Wärme für die Reaktion:

$$H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$$

15·1 Kalorien betrage. Er wies auch darauf hin, dass durch Verdünnung die Reaktion abnehme.

Auch von andern Seiten wird die Reduktion der Schwefelsäure durch Wasserstoff akzeptiert, und man dachte selbst an Fehler, die durch mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Wasserstoff entstehen können, und dies namentlich für spezielle Bestimmungen, wie zur Bestimmung der Atomgewichte.

So verwies Brauner[2]) darauf, dass die edlen Erden, erhitzt im Wasserstoffstrome, der mit erhitzter konzentrierter Schwefelsäure getrocknet war, zum Teil in Sulfide übergingen, weshalb er den Wasserstoff mit Calciumchlorid und geschmolzenem Kaliumhydroxyd trocknet.

Obgleich demnach für delikatere Reaktionen mittels Wasserstoff die übliche Trocknung mit Schwefelsäure sich nicht eignet, übergeht eine ganze Reihe von namhaften Chemikern diesen wichtigen Umstand der Bildung von Schwefeldioxyd.

Nach einer privaten freundlichen Mitteilung von Herrn Professor Fr. Štolba ist es nie möglich, den durch Schwefelsäure geleiteten Wasserstoff vor sauren Eigenschaften zu bewahren, mag er auch mechanisch so sorgfältig wie nur möglich gereinigt sein, und mögen die mitgerissenen Schwefelsäuretropfen aufgefangen werden, immer sind ihm Spuren von Schwefeldioxyd beigemengt.

So schien es mir wichtig, diese Reaktion einem gründlichern Studium zu unterziehen, und so unterbreite ich hiermit die Resultate meiner Arbeit. Die Arbeit zerfällt in die qualitativ analytischen Informationsversuche, die bei einer Temperatur von 15 bis 20° (Laboratoriumstemperatur) zur Ausführung gelangten, und in die Versuche bei höherer Temperatur, bei der die Bestimmung quantitativ auch vom Standpunkte der physikalischen Chemie stattfand.

[1]) Compt. rend. **125**, 743.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1904, 267.

## I. Experimenteller Teil.

### A. Qualitative Versuche bei Laboratoriumstemperatur 15 bis 25°.

Zuerst kam unvollständig gereinigter Wasserstoff zur Verwendung. Zur Entwicklung gelangte er aus roher Salzsäure und Zink und wurde durch eine alkalische Lösung von Bleihydroxyd, konzentrierter Schwefelsäure in eine Jodlösung geleitet; die Messung fand mittels Gasometer statt. Es gingen 150 Liter Wasserstoffgas mit einer Geschwindigkeit von 3 Litern in der Stunde über. In der Jodlösung wurde $SO_4''$ gefunden. Die Schwefelsäure enthielt organische Stoffe und eine höchst feine *As*-Suspension von Arsenwasserstoff herrührend. In diesem Falle konnten Arsenwasserstoff und organische Stoffe die Quelle des Schwefeldioxyds sein.

Hierauf gelangte gereinigter Wasserstoff zur Verwendung. Die Reinigung fand durch weinalkalische Lösung von Cuprisulfat, Chromschwefelsäure, alkalische Permanganatlösung, durch Überleitung von Cuprioxyd, glühenden Platinasbest, Chlorcalcium in eine Waschflasche[1]) mit konzentrierter Schwefelsäure; weiter wurde der Wasserstoff durch eine reine Glaswatteschicht in Lunges Absorber mit $^1/_{100}$-norm. Jod und die Joddämpfe in eine U-Röhre mit $^1/_{100}$-norm. Natriumarsenit geleitet. Nach Durchleitung von 100 Litern Wasserstoff änderte Jod nicht seinen Titer; es enthielt kein $SO_4''$; die Schwefelsäure verblieb klar. Ein gleiches Resultat ergab auch die Verwendung von elektrolytisch reinem Wasserstoff (etwa 200 Liter wurden binnen 14 Tagen durchgeleitet).

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass vollkommen gereinigter Wasserstoff, getrocknet mit konzentrierter Schwefelsäure, sich durchaus eignet für gewöhnliche analytische Arbeiten. Bildet sich Schwefeldioxyd, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit (bei 15 bis 20°) so gering, dass die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds unterhalb der qualitativen Reaktionsempfindlichkeit für $SO_4''$ mit $Ba^{\cdot\cdot}$ und für $SO_3''$ mittels Jod und Stärkekleister liegt.

### B. Quantitative Versuche bei höhern Temperaturen.

#### 1. Die Ausführung der Experimente.

Vorbedingung war eine konstante Temperatur der Schwefelsäure und konstante Durchflussgeschwindigkeit des reinen Wasserstoffs. Dies wurde mittels einer eigenen Vorrichtung (Fig. 1) erzielt.

---

[1]) Mit eingeschmolzener Glasspirale.

a. Die Darstellung von Wasserstoff.

Im Kippschen Apparat *A* kam Wasserstoff aus Salzsäure und reinem Zink zur Entwicklung, wurde durch eine Drechselsche Waschflasche (*B*) mit weinalkalischer Lösung von Cuprisulfat, dann in eine mit drahtförmigem Cuprioxyd gefüllte U-Röhre, durch eine Drechselsche Waschflasche mit alkalischer Permanganatlösung (*D*) und dem schlangenförmigen Winklerschen Absorber (*E*) mit Chromschwefelsäure, endlich in einen eigenen Gasometer mit konstantem Druck geleitet. Damit die Lösung von Zinkchlorid aus dem Kippschen Apparate abgeleitet werden konnte, ohne dass die Vorrichtung zerlegt werden musste, wurde neben den Hahn in die mittlere Kugel des Kippschen Apparats das Röhrchen *a* eingelegt. Zwischen *D* und *E* an das gläserne Verbindungsrohr wurde ein Hahn angelötet (*b*), um die Entfernung der ersten Anteile Wasserstoff, die bedeutend Luft enthalten, bei neuer Füllung mit Zink zu ermöglichen.

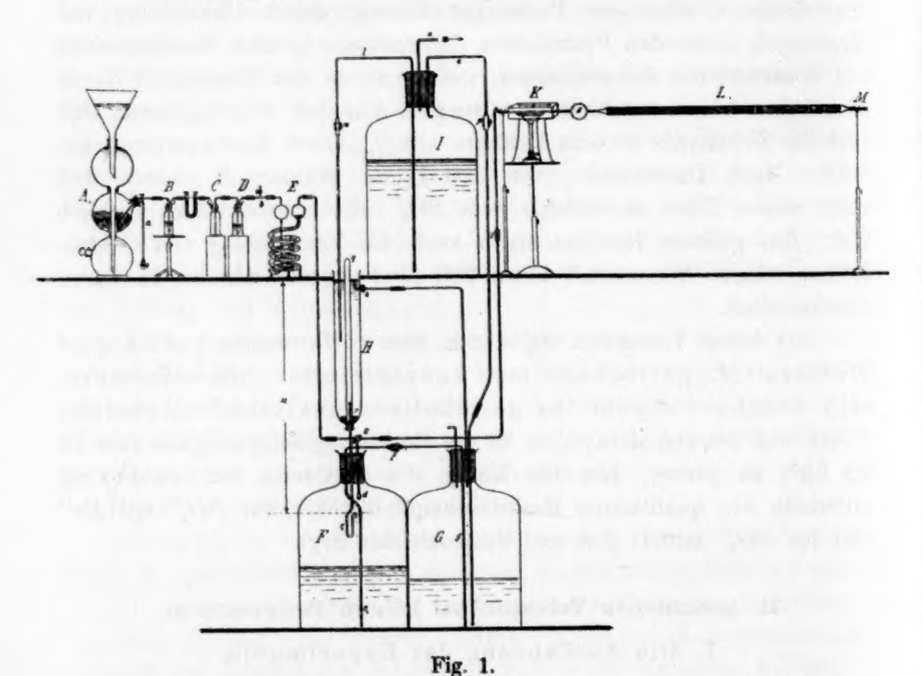



Fig. 1.

b. Gasometer.

Der Wasserstoff wurde in einer sechs Liter haltenden, mit einem guten dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen versehenen Flasche *F* gesammelt. Durch eine Öffnung ging ein doppelter Hahn *c*, durch welchen

die Verbindung im Sinne von entweder ⏋↓ oder ⌈⃗ erfolgt. Bei ersterer Verbindung wurde der Wasserstoff in den Gasometer geleitet. Das in die Flasche reichende Ende *b* war erweitert. Durch die zweite Pfropfenbohrung ging eine Glasröhre $e_1$ doppelt geknickt, wie Fig. 1 klarlegt. Durch die dritte Bohrung ging ein Heber $e_2$, gleichfalls zweifach geknickt, bis an den Boden des Gasometers *F*; der Heber war mittels einer Kautschukröhre mit einem Quetschhahn *f* in Verbindung mit dem Röhrchen *g*, das an dem Boden der zweiten Flasche *G* reichte.

Die Röhre $e_1$, mittels Kautschukpfropfens in Verbindung mit dem Zylinder *H*, hatte seitlich eine Öffnung *h*, durch welche Wasser durch ein Röhrchen *i* in das Reservoir *G* abgelassen werden konnte. War der Zylinder *H* mit Wasser gefüllt, so dass der Übergang desselben nach *G* erfolgte, so war das Gas im Gasometer *F* unter gleichem Drucke wie in *k*[1]). In den Zylinder *H* gelangte Wasser aus der höher gelegenen, acht Liter fassenden Flasche *I*, die mit einem Kautschukpfropfen verschlossen war. Durch diesen reichte ein Heber *l* zur Überführung von Wasser aus *I* nach *H*. Die Ausflussregulation erfolgte durch den Quetschhahn *m*. Durch die zweite Öffnung erfolgte durch das Glasröhrchen *n* die Verbindung mit der Flasche *G*. Die Röhre endete in *I* unterhalb des Pfropfens, in *G* reichte sie bis an den Boden. Mittels des durch die dritte Bohrung reichenden Röhrchens *o* wurde die Luft aus *I* mittels Wasserpumpe ausgesaugt. Mittels dieser letzten Vorrichtung gelangte bei geschlossenem Quetschhahn *m* und geöffnetem *p* Wasser aus *G* nach *I*, wenn die Absaugung mittels Wasserpumpe erfolgte. Der Wasserzufluss aus dem Gasometer *F* in den Zylinder *H* konnte geschlossen werden mittels des einseitig geschlossenen Röhrchens *q*, das auf das Ende *e* gestülpt wurde; am Boden des Zylinders reichte sie in einen Quecksilberverschluss *r*.

### c. Reinigungs- und Trockenapparate.

Der Wasserstoff wurde aus dem Gasometer bei der Hahnstellung ┌→ in die Reinigungsvorrichtungen *K* und *L* geleitet. Die Leitung fand zuerst durch eine Glasröhre aus hartem böhmischen Glase, die gefüllt war mit Platinschwamm, erhitzt bis zur Rotglut und mittels einer Asbestkiste geschützt, statt, worauf die Glasröhre breiter wurde (*s*), und eine lange, horizontal gelegene Röhre bildete, die mit Reinigungsmitteln gefüllt war. Die Reinigung des Wasserstoffs fand in der Trockne statt,

---

[1]) Das in den Details abgeänderte Prinzip ist Bettis Gasometer entnommen: Chem. Zeitung **29**, 219.

damit der Druck im Gasometer sich nicht ändere. Zuerst wurde zwischen zwei Pfropfen eine Asbestschicht mit Chromschwefelsäure gelegt, hierauf scharf geglühter Natronkalk, dann Chlorcalcium, eine Glaswatteschicht und mittels Asbestpfropfens geschieden von der sehr schmalen Kapillare *M*, deren Dimensionen, resp. Widerstand die Geschwindigkeit des Wasserstoffs bedingte. Alle Bestandteile von *t* bis *M* sind durch Anschmelzung in Verbindung, so dass der Wasserstoff mit keinem organischen Stoffe in Berührung kommt. Der Asbest war ausgeglüht, die Glaswatte mit Äther extrahiert, mit Salzsäure gekocht und scharf getrocknet. Dem im Gasometer und in den Flaschen befindlichen Wasser war Jodlösung in Jodkalium beigemengt.

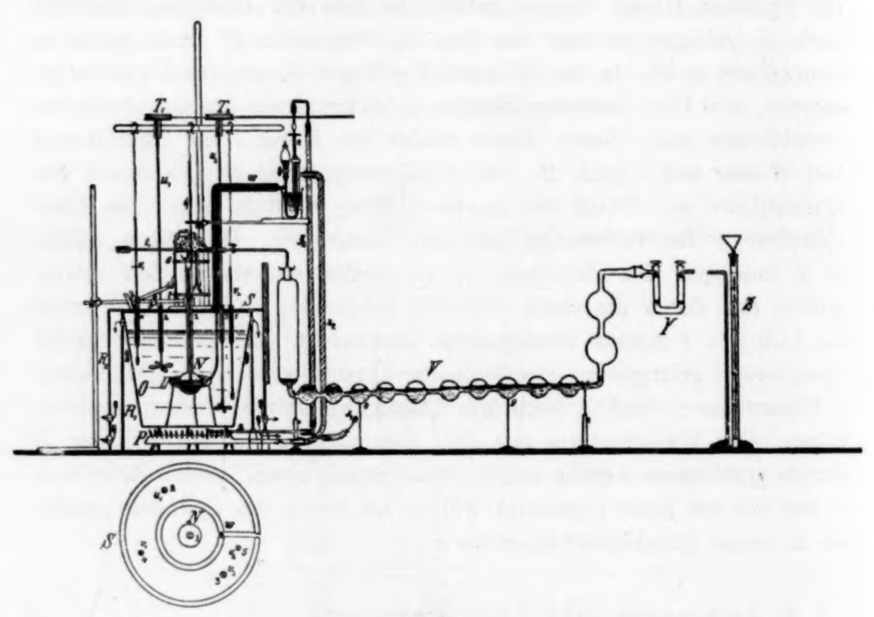


Fig. 2.

d. Die Einrichtung des Thermostaten und des Zersetzungskolbens.

Der aus der Kapillare *M* strömende Wasserstoff stieg in den gläsernen Zersetzungskolben *N* von kugeliger Gestalt, 50 ccm Rauminhalt, und mit langem Halse. Die Zuleitungsröhre *t*, von 5 mm Durchmesser, ist in den Kolbenhals eingeschliffen. In der Erweiterung über dem Einschliff befindet sich ein Tropfen Schwefelsäure zum hermetischen Verschluss. Durch das Seitenrohr $t_2$ wurden die entstandenen Produkte zur Absorption abgeleitet. Der Kolben wurde mittels Schraubengestell

in den Thermostaten eingefügt. Der Thermostat ist ein eisernes, über den platten Brenner $P$ gestelltes Gefäss. Dieses ist umringt von zwei schützenden Asbestmänteln $R_1$ mit obern und $R_2$ untern Öffnungen. Die heissen Gase wurden in der Richtung der Pfeile abgeleitet, um die Wärme abzuführen. Das Eisengefäss ist mit einer Bleischeibe bedeckt ($S$), die mit Asbest überzogen und mit einem Einschnitt versehen, der in der Figur unten ersichtlich ist. Ausser der Hauptöffnung 1 für den Kolben waren zwei weitere Öffnungen für die Röhren 2 und 3, in welchen die Wellen mittels Schraubengewinde sich bewegten ($u_1$, $u_2$), und zwei weitere noch zur Aufnahme von Röhrchen (4 und 5), durch welche die Thermometer $v_1$ und $v_2$, als auch die Kapillare $w$ vom Thermoregulator reichten. Die Enden der Wellen $u_1$ und $u_2$ tragen die Triebräder $T_1$ und $T_2$, die durch kreuzende Riemen vom Warmluftmotor entgegengesetzte Bewegung erlangten. Im Thermostaten $O$ befand sich schweres Öl von hoher Verbrennungstemperatur (360°). Die Regulation der Temperatur erfolgte durch einen Regulator nach Ostwaldschem System. Der Thermoregulatorkörper umgab wie ein Ring das Zersetzungskölbchen $N$ und war mit Quecksilber gefüllt. Den Ring trugen drei Stangen. Das in $w$ befindliche Röhrchen war kapillar und mit Asbesthülle isoliert. Der die Gestalt von U führende Teil des Thermoregulators tauchte in ein Kochgefäss mit Wasser. Das aus dem Regulator von Moitessier (in der Figur nicht abgebildet) streichende Gas ging von $x_1$ aus verzweigt in das Sicherheitsflämmchen durch die Röhre $y_1$ und im Hauptteile durch das Röhrchen $y_2$ in die Spitze $z$ des Thermoregulators. Dieser Teil der Vorrichtung war von Metall und bewegte sich in einer Schraubenmutter, die ein weiteres Rohr $T$ umfasste. Das so regulierte Gas gelangte durch Röhre $x_2$ in den Brenner $P$.

Der aus der Vorrichtung reichende Kolbenhals $N$ und das Seitenrohr $t$ wurde mittels des Glimmermantels, der sie umhüllte, und der der Länge nach geschlitzt war, um bequem auf den Kolben geschoben werden zu können, mit zwei kreisförmigen Spangen (6 und 7) gefasst und der Oberteil mit einem Asbesthaufen bedeckt. Diese Einrichtung verhinderte das Abtröpfeln von Wassertropfen im Kolbenhals und der Seitenröhre — der Kolben wurde so vor einer grossen Wärmedifferenz und leichtem Zerspringen geschützt — vor allem die Fehler, die durch Absorption des Schwefeldioxyds in den Tropfen des kondensierten Wassers entstanden.

e. Absorption.

Die aus dem Zersetzungskolben $N$ entweichenden Gase strichen durch Röhrchen $t_2$ in das Kapillarrohr, das einen Hahn führte und

mittels Kautschuk Glas an Glas angegliedert war und sich in den Einschliff erweiterte, der in die Erweiterung des zehnkugeligen Lungeschen Absorbers eingeklemmt war; der Absorber war in zwei fixen Punkten von bestimmter Höhe (8, 9) befestigt, hatte demnach eine stets gleiche Neigung. Am Schluss war im Einschliff eine U-Röhre *Y* und hierauf eine geteilte Röhre von ähnlicher Gestalt wie eine Gay-Lussacsche Bürette *Z*, die durch Änderung ihrer Wassermenge die Gasdurchflussgeschwindigkeit abändern konnte.

## 2. Arbeitsplan.

Um den Gasometer zu füllen, wurden vorerst die Verschlüsse und Hähne an *A* und an der U-Röhre *b* geöffnet, worauf nach Entfernung der Luft *b* geschlossen wurde, ebenso wurde *q* im Zylinder *H* geschlossen, der Hahn in die Stellung ⅂ gebracht, der Quetschhahn *p* geöffnet, damit das Wasser aus dem Gasometer nach *I* übergehen könnte, aus welchem gleichzeitig mittels einer Wasserpumpe Wasser zur Ansaugung bei geschlossenem *m* und geöffnetem *p* in das Reservoir *I* gelangte. In den Zersetzungskolben kamen stets 25 ccm konzentrierter chemisch reiner Schwefelsäure (94·9 %), die zu diesen Versuchen wenigstens eine halbe Stunde in starkem Sieden erhalten wurde und heiss in die Vorratsflasche abgegossen wurde. Es war nötig, diese Operation mit der Schwefelsäure vorzunehmen, da sonst in derselben Spuren von organischen Stoffen verblieben, aus denen bei höherer Temperatur Schwefeldioxyd resultieren konnte. Der Kolben wurde in den Thermostaten, die Öffnung in der Scheibe beiderseits mit Asbest verschlossen, der Glimmerzylinder aufgesetzt, geschlossen, mit einem Kautschukpfropfen versehen und der Thermostat erwärmt. Konstante Temperatur wurde etwa in einer Stunde erlangt und während dieser Zeit Wasserstoff nicht durchgeleitet. Hierauf wurde der Quecksilberverschluss von *I* geöffnet, der Glashahn in die Stellung ⌈ gebracht, der Quetschhahn *m* geöffnet und der Wasserstrom derart reguliert, dass nur eine geringe Wassermenge durch das Röhrchen *i* in die Vorratsflasche *G* gelangte. Nach Verlauf von einigen Minuten wurde unterhalb des Platinschwammes *K* entflammt und der Glimmermantel seitwärts mittels schief gestellten Brenners erhitzt. Wasserstoff wurde nun bei konstanter Temperatur etwa eine halbe Stunde lang frei durchgeleitet[1]). Hierauf wurde die Absorptionsvorrichtung eingefügt und gleichzeitig der Zeit-

[1]) Die Mischvorrichtung in der Reaktionsflüssigkeit war nicht nötig zu verwenden; der durchgeleitete Wasserstoff mischte hinreichend die geringe Flüssigkeitsmenge im Kolben.

punkt am Chronometer bestimmt und eine bestimmte Zeit hindurch Wasserstoff durchgeleitet. Nach beendetem Versuche wurde der Hahn an der nach $V$ führenden Kapillare geschlossen, die Arbeitszeit bestimmt, die Absorptionsgefässe durch ähnlich eingerichtete und in der Nähe stehende ersetzt und wie vordem gearbeitet. Selbst in den Fällen, wo nicht stetig absorbiert wurde, wurde Wasserstoff ohne Unterbrechung durchgeleitet. Die Absorptionsgefässe, wie aus der Figur ersichtlich, waren genau in zwei Punkten (8, 9) fixiert und ihre Neigung stetig. In die Kugelvorrichtung wurden 100 ccm Jodlösung abgemessen, deren 1 ccm 1 mg $SO_2$ entspricht, und in die U-Röhre 3 ccm Natriumarsenit von ähnlichem Titer wie die Jodlösung gebracht. Nach jeweiligem Versuche wurde immer aus dem Zersetzungskolben die heisse Schwefelsäure abgegossen, der Kolben ausgespült und dies zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure, gründlich mit Wasser (betreffendenfalls noch mit Salpetersäure, Königswasser, nochmals Wasser), schliesslich mit konzentrierter Schwefelsäure und nach Abtröpflung der Katalysator eingeschüttet, 25 ccm Schwefelsäure zugegossen, mit einer gereinigten Röhre $t_1$ geschlossen, mit einem Schwefelsäuretropfen hermetisch befestigt und analog wie vordem gearbeitet.

Wurde die Titration vorgenommen, so wurde zuerst die U-Röhre entfernt, die Arsenitlösung ausgespült, die Zehnkugelröhre aus den Haltern gehoben und bei geschlossenem Hahn die Jodlösung[1]) durchgeschüttelt, um das gasförmige Schwefeldioxyd in der zylinderförmigen Erweiterung zu absorbieren, hierauf der Hahn gereinigt, dann der Röhreninhalt abgespült, und zwar alles zur Arsenitlösung, hierauf 1 g reines Kaliumbicarbonat zugesetzt, im Becherglas immer auf 200 ccm verdünnt und bis zur Schwachgelbfärbung titriert, 2 bis 3 ccm filtrierter Stärkelösung zugesetzt und nachtitriert bis zum Verschwinden der blauen

[1]) Anfangs wurde in den Vorversuchen den Vorlagen saures Kaliumcarbonat zugesetzt, um die geringe Menge von Schwefelsäuredämpfen, die bei höherer Temperatur sich bilden (über 200°) besser zu absorbieren. Es ergab sich, dass immer ein Verlust von freiem Jod eintrat, was sich folgendermassen erklärlich macht:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

in wässeriger Lösung. Wasserstoff entführt $CO_2$, und die Hydrolyse ergibt:

$$K_2CO_3 + H_2O = KHCO_3 + KOH$$

und weiter:

$$6KOH + 6J = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Hiervon wurde Abstand genommen, als sich ergab, dass der Einfluss der durch die Schwefelsäuredämpfe bewirkten sauren Reaktion sich durch Verdünnung und Zusatz von $KHCO_3$ in der eigentlichen Titration entfernen lässt.

Färbung durch Arsenitlösung[1]). Auf diese Weise wurden Fehler vermieden, auf welche Finkener u. a. aufmerksam machten[2]).

Die Kontrolle des konstanten Drucks erfolgte durch Messung der Zeit, die verstrich während des Abtröpfels von 50 Wassertropfen in den Gasometer. Im Verlaufe der Versuche erhielt sich der Druck sehr genau, und es fielen 50 Tropfen durchschnittlich in 21 bis 22 Sekunden. Die Kontrolle fand täglich zu Beginn und am Schlusse der Versuche statt. Durch Erzielung eines stetigen Niveaus und durch Einreihung der Kapillare wurde konstanter Druck und sonach auch konstante Durchflussgeschwindigkeit erlangt. Diese Verhältnisse wurden während aller Versuche eingehalten, und erst zu Ende der Arbeit wurde der Einfluss des Druckes, richtiger ausgedrückt der Gasdurchflussgeschwindigkeit, untersucht. Die Änderung derselben wurde erzielt durch Einreihung einer Vorrichtung am Ende des Apparates, die eigentlich eine Gay-Lussacsche Bürette ist, in Verbindung mit einer Röhre, welche direkt mittels Kautschuk an die U-Röhre angefügt werden kann. Die Teilung enthält cm. Die Temperatur im Thermostaten verblieb in den Grenzen $\pm 0{\cdot}5^0$.

### 3. Eigentliche Versuche.

Vorerst wurden folgende Versuche blindlings ausgeführt. Sechs Liter Luft wurden einmal bei gewöhnlicher Temperatur (17 bis 25°), das andere Mal bei 213° durch Schwefelsäure im beschriebenen Apparate durchgeleitet und in titrierten Lösungen aufgenommen. Es ergab sich keinerlei Änderung.

Hierauf wurde zu den eigentlichen Versuchen geschritten. Die Arbeitsvornahme ist früher beschrieben worden. Temperatur 174°.

#### a. Ohne Katalysator.

Es ergab sich in den einander folgenden Zeitintervallen:

| | | |
|---|---|---|
| 47 Minuten ($t$) | 15·5 mg $SO_2$ ($a$), woraus folgt $\frac{a}{t}$ | = 0·330 |
| 66 „ „ | 21·2 „ „ „ „ „ „ | = 0·321 |
| 60 „ „ | 19·0 „ „ „ „ „ „ | = 0·417 |
| 18 „ „ | 6·0 „ „ „ „ „ „ | = 0·333 |
| 82 „ „ | 27·5 „ „ „ „ „ „ | = 0·335 |
| | | im Mittel 0·327 |

Es ergaben sich durchschnittlich in der Stunde 19·6 mg $SO_2$.

---

[1]) Unter ähnlichen Bedingungen wurde auch der Titer der Lösungen bestimmt.

[2]) Finkener, Quantitative Analyse 6, 937. — Volhard, Lieb. Ann. 242, 94. — Topf, Zeitschr. f. analyt. Chemie 26, 281 u. a.

Ähnlich ergab der zweite Versuch aus fünf Beobachtungen das Verhältnis $\frac{a}{t} = 0.321$.

b. Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure.

Wie die Zersetzungsgleichung ergibt:

$$H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O,$$

entsteht bei dieser Reaktion Wasser. Dessen Menge ändert die Konzentration der Schwefelsäure, was von Einfluss sein könnte auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie aus den vorangehenden Versuchen zu ersehen, war das gebildete Wasser ohne Einfluss auf die Reaktionen in unsern Zeitgrenzen. War jedoch eine bestimmte Wassermenge vorhanden, die grösser war, als sich bei dieser Reaktion unter den gegebenen Verhältnissen bildet, so wurde die Reaktionsgeschwindigkeit nicht kleiner.

War die Konzentration der Säure 94·9%, war das Verhältnis $\frac{a}{t} = 0.326$,
„ „ „ „ „ 91·1% „ „ „ „ $= 0.332$.

Sank die Konzentration der Schwefelsäure auf 89·3%, so sank dieses Verhältnis stark auf 0·17. Während keines der nachfolgenden Versuche sank die Konzentration unter 91·1%, so dass dieser Einfluss nie zu befürchten war. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den Angaben von G. Bredig und J. Braun[1]), die bei der Oxydation organischer Stoffe mittels konzentrierter Schwefelsäure keinen Einfluss geringer Wassermengen fanden.

Der Vollständigkeit wegen mögen hier die grössten Wassermengen angeführt werden, die im ganzen sich entwickelten, und die dadurch mitgeteilt wurden, dass wässeriges Sulfat, Oxyd oder Hydroxyd eines Elementes als Katalysator zur Abwägung gelangten. Ausser den ersten sind alle übrigen Zahlen den folgenden Tabellen entnommen.

| Versuch | Wasser wurde zugegeben | Binnen 60 Min. entwickelte sich Wasser | Im ganzen |
|---|---|---|---|
| Ohne Katalysator | 1000 mg | 11·3 mg | 1011·3 mg |
| Gewogen $HgO$ | 91 | 9·0 | 100·0 |
| „ $CuSO_4 + 5H_2O$ | 140·6 | 11·5 | 152·1 |
| „ $FeSO_4 + 7H_2O$ | 227·1 | 10·1 | 237·2 |
| „ $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ | 560·9 | 10·2 | 571·6 |
| „ $Pd$ | — | 135·0 | 135·0 |

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die schliessliche Wassermenge in allen Fällen (es wurden nur typische ausgewählt) kleiner war, als

[1]) Diese Zeitschr. 46, 512 (1903).

in den Fällen, wo ein Zusatz von 1000 mg Wasser erfolgte. Davon, welchen Einfluss die Konzentration bei gewissen niedern Temperaturen nach Hinzufügung von Merkurisulfat in der mit *g* bezeichneten Kolonne hat, soll am Schlusse dieser Arbeit gesprochen werden.

c. Mit einfachen Katalysatoren.

Die Arbeit fand nach vorstehender Arbeit bei einer Temperatur von 174° statt. Zur Wägung gelangte das Oxyd, Hydroxyd, wasserfreie oder wasserhaltige Sulfate der betreffenden Elemente, oder auch diese als solche in einer Menge, die 0·1 g entsprach. Auf Reinheit der Präparate wurde besondere Sorgfalt verwendet. Bei der Auflösung bildete sich manchmal eine geringe Wassermenge, die keine Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hatte, wie im vorangehenden Abschnitt erwiesen wurde.

Der Kürze wegen sind die Resultate tabellarisch zusammengestellt:

| Katalysator | Zahl der Beobachtungen | Verhältnis $\frac{a}{t}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| Lithium | 2 | 0·275 | Gewogen wurde $LiSO_4.aq$**. Die Schwefelsäure enthielt auch in der Hitze gelöstes Sulfat. |
| Natrium | 2 | 0·286 | $Na_2SO_4.10aq$**. Alles war gelöst. |
| Kalium | 3 | 0·261 | $K_2SO_4$. Alles war gelöst. |
| Kupfer | 2 | 0·340 | Gewogen wurde $CuO$. |
| | 2 | 0·323 | „ „ $CuSO_4.5aq$**. In der Wärme hatte sich in der Schwefelsäure $CuSO_4.aq$ ausgeschieden. |
| Rubidium | 3 | 0·233 | Gewogen wurde wasserfreies $Rb_2SO_4$. Alles war gelöst. |
| Silber | 3 | 0·361 | Gewogen wurde $Ag_2SO_4$. In der Wärme war alles gelöst. |
| Cäsium | 2 | 0·219 | Gewogen wurde wasserfreies $Cs_2SO_4$. In der Wärme war alles gelöst. |
| Beryllium | 3 | 0·231 | Gewogen wurde $Be(OH)_2$. Die Schwefelsäure enthielt nach Herausnahme eine Trübung. |
| Gold | 4 | 0·432 | Als Metall angewendet. |
| | 3 | 0·424 | Als Sulfat angewendet. Der Wasserstoff wurde eine halbe Stunde hindurchgeleitet ohne Absorption. Während der Zeit war alles Gold abgeschieden. Die Schwefelsäure enthielt nach Herausnahme alles Gold abgeschieden. |
| Magnesium | 2 | 0·160 | Gewogen wurde $MgSO_4$. Die Schwefelsäure enthielt auch in der Hitze einen weissen, kristallinischen Niederschlag. |

| Katalysator | Zahl der Beobachtungen | Verhältnis $\frac{a}{t}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| Calcium | 3 | 0·241 | Gewogen $CaSO_4$. In der Hitze war alles gelöst. |
| Zink | 2 | 0·068 | Gewogen $ZnSO_4 . 7aq$**. Die Schwefelsäure enthielt auch in der Hitze eine weisse Suspension. |
| Strontium | 3 | 0·200 | Gewogen $SrSO_3$***. In der Hitze w a alles gelöst. |
| Kadmium | 2 | 0·095 | Gewogen wurde $3CdSO_4 . 8aq$**. Die in der Hitze ausgehobene Schwefelsäure enthielt eine weisse Suspension mikrokristall. Stoffe. |
| Baryum | 3 | 0·086 | $BaSO_4$ geglüht im Porzellantiegel. In der Hitze alles gelöst. |
| Quecksilber | 9<br>2 | 2·637<br>2·630 | Gewogen $HgO$.<br>„ $HgSO_4$. } In der Hitze alles gelöst. |
| Bor | 3 | 0·148 | Gewogen $H_3BO_3$. Alles gelöst. |
| Aluminium | 3 | 0·313 | Gewogen $Al_2(SO_4)_3 . 18aq$**. Die Schwefelsäure enthielt in der Hitze eine feine weisse Suspension. |
| Lanthan **** | 4 | 0·490 | Gewogen $La_2(SO_4)_3 . 9aq$**. Die Schwefelsäure war nach Herausnahme in der Hitze milchig getrübt, enthielt abgeschiedenes saures Sulfat. |
| Thallium | 3 | 0·260 | Gewogen $Tl_2(SO_4)_3$. In der Hitze alles gelöst. |
| Silicium | 2 | 0·140 | Gewogen $SiO_2$. Die Schwefelsäure enthielt eine gallertartige Suspension. |
| Titan* | 3 | 0·084 | Die gewogene $SiO_2$-Menge wurde mit konz. Schwefelsäure 5 Stunden hindurch bei einer Temperatur im Wasserstoffstrome von 224° erhitzt. Hierauf folgten die Versuche bei 174°. Nach Herausnahme befand sich in der Schwefelsäure eine graue Suspension. |
| Zirkon* | 3 | 0·370 | Gewogen $ZrO_2$. Die Schwefelsäure enthielt nach der Herausnahme in der Hitze eine weisse Suspension. |
| Zinn | 4 | 0·289 | Gewogen $Sn(SO_4)_2$. In der Hitze alles gelöst. |
| Cerium **** | 3<br>3 | 0·571<br>0·578 | Gewogen $CeO_2$. Nach halbstündiger Reduktion wurde Wasserstoff frei eingeleitet; hierauf wurden die Versuche unternommen. Im zweiten Versuche wurde $Ce(SO_4)_2 . 8aq$** genommen. Die Schwefelsäure war klar. |
| Blei | 5 | 0·136 | Gewogen $PbSO_4$. In der Hitze alles gelöst. |

| Katalysator | Zahl der Beobachtungen | Verhältnis $\frac{a}{t}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| Thorium | 4 | 0·104 | Gewogen $Th(SO_4).9aq$*. Die Schwefelsäure enthielt eine weisse, unkristallisierte Suspension. |
| Phosphor | 2 | 0·264 | Gewogen $P_2O_5$. Alles gelöst. Siehe auch die Versuche über den Einfluss der konz. Schwefelsäure. |
| Vanadium | 5<br>3 | 0·193<br>0·193 | Gewogen $V_2O_5$, gelöst in konz. Schwefelsäure bei gleichzeitiger Reduktion im Wasserstoffstrome bei 234°; hierauf sank die Temperatur des Thermostaten auf 174° und diese Versuche unternommen. |
| Arsen | 3 | 0·371 | Gewogen $As_2O_3$. Die Schwefelsäure enthielt alles $As_2O_3$ gelöst. |
| Antimon | 4<br>3 | 0·478<br>0·483 | Gewogen $Sb_2O_3$.<br>„ $(SbO)_2SO_4$. } In der Hitze alles gelöst. Durch Abkühlung und durch längeres Stehen schied sich eine weisse, dichte Suspension ab. |
| Neodym**** | 3 | 0·339 | Gewogen $Nd_2(SO_4)_3.8aq$**. In der Hitze enthielt die Schwefelsäure eine feine Suspension; alles gelöst. |
| Praseodym**** | 4 | 0·343 | $Pr_2(SO_4)_3.8aq$**. Wie beim Neodymsulfat eine weisse Suspension. |
| Tantal | 4 | 0·655 | $Ta_2O_5$. In der Hitze alles gelöst; die Schwefelsäure war schwach gelblich. |
| Wismut | 3 | 0·296 | Gewogen $Bi_2(SO_4)_3$. Alles gelöst. |
| Chrom | 2 | 0·163 (für den Teil, wo Konstante) | $CrO_3$. Zwei Stunden hindurch im Wasserstoffstrome, wie bei Vanadin angegeben, reduziert. Hierauf folgten erst diese Versuche. Die Schwefelsäure war von lichtgrüner Farbe und enthielt eine feine, gelbgrüne Suspension. |
| Selenium | 3 | 0·909 | *Se* wurde mittels geringen Erhitzens in Schwefelsäure gelöst; der Kolben in den erhitzten Thermostaten bei 174° gelegt, Wasserstoff eingeleitet, und nach ½-stündiger Durchleitung desselben kamen die Versuche an die Reihe.<br>Die nach den Versuchen herausgehobene Schwefelsäure war von grüner Farbe und enthielt fast alles Selen, das durch Wasser abgeschieden war, als auch Spuren von seleniger Säure. |
| Molybdän | 4 | 0·082 | $MoO_3$ wurde in dem Kolben abgewogen, 25 ccm $H_2SO_4$ (94·9%) zugesetzt, im Thermostat bei 223° im Wasserstoffstrome 12 Stunden hindurch erhitzt, und nach beendeter Reduktion folgten diese Versuche bei 174°. Die $H_2SO_4$ war bei Herausnahme grünlichblau, klar. |

| Katalysator | Zahl der Beobachtungen | Verhältnis $\frac{a}{t}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| Tellur | 6 | 0·119 | Tellur wurde in konz. Schwefelsäure bei 174° im Wasserstoffstrome 2 Stunden erhitzt, worauf die Absorptionen folgten. Die Schwefelsäure enthielt eine weisse, kristallinische Supension von Pyrotellurylsulfat. |
| Wolfram | 4 | 0·300 | $WO_3$ wurde bei 223° zwei Stunden hindurch in Schwefelsäure im Wasserstoffstrome reduziert, worauf bei auf 174° erniedrigter Temperatur die betreffenden Versuche zur Ausführung gelangten. Die Schwefelsäure war von blauer Farbe; doch war nicht alles $WO_3$ reduziert. |
| Uran | 2 | 0·377 | $UO_3$ wurde 4 Stunden hindurch bei 275° in Schwefelsäure im Wasserstoffstrome reduziert, worauf die Versuche folgten. Die Schwefelsäure war von lichtgrüner Farbe und enthielt ausgeschiedenes Uranylsulfat. |
| Chlorwasserstoff | 2 | 0·379 | Die Versuche wurden derart angestellt, dass hinter die Kapillare ein Zersetzungskolben $U$ eingereiht wurde. Dieser war mit Natriumchlorid, das mit Schwefelsäure gefüllt war, gefüllt. |
| Mangan | 6 | 0·360 | Wasserfreies $MnSO_4$. Die Schwefelsäure war in der Hitze klar, bei Abkühlung wurden weisse Kristalle abgeschieden. |
| Brom | 5 | Es wurden keine konstanten Resultate erzielt. | Die Versuche erfolgten ähnlich wie bei Chlorwasserstoff, die U-Röhre war mit Kaliumbromid und Brom gefüllt und vor und nach dem Versuch gewogen. |
| Eisen | 10 | 0·237 | $FeSO_4 . 7\,aq$**. Die Schwefelsäure enthielt auch in der Hitze ausgeschiedenes Ferrisalz. Siehe die Versuche über Oxydation von Ferrosulfat. |
| Kobalt | 3 | 0·356 | Wasserfreies $CoSO_4$ gewogen. Die Schwefelsäure war rosarot und enthielt einen Teil unlöslichen Sulfats. |
| Nickel | 3 | 0·427 | $NiSO_4 . 7\,aq$** gewogen. Die Schwefelsäure war von lichtgelber Farbe, und gelbe Kriställchen waren in ihr suspendiert. |
| Palladium | 8<br>9 | 2·277<br>3·990<br>(für den konstanten Anteil) | Im ersten Falle kam Palladiumschwamm, im zweiten in Schwefelsäure in der Hitze gelöstes Palladium zur Verwendung. Die so erhaltene Lösung von Palladiumsulfat wurde in einem Zersetzungskolben abgespült, mit konz. Schwefelsäure auf 25 ccm ergänzt und nach 50 Minuten langem Durchleiten von Wasserstoff die üblichen Versuche ausgeführt. Die Schwefelsäure enthielt nach Entnahme Palladium in Form von schwarzen Klumpen. |

| Katalysator | Zahl der Beobachtungen | Verhältnis $\frac{a}{t}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| Osmium | 3<br>4 | 0·332<br>4·84<br>(für den Anteil der Konstante) | Metalldraht aus Auers Osmiumlampe. Gewogen wurde $OsO_4$ (vgl. die Versuche über deren Reduktion). In der Schwefelsäure war ein schwarzer Niederschlag abgeschieden. |
| Iridium | 5 | 3·75 | Die entsprechende $IrCl_4$-Menge wurde in Schwefelsäure gelöst und so lange erhitzt, als Zersetzung stattfand; nach ½ stündiger Durchleitung von Wasserstoff erfolgte erst die Absorption. |
| Platina***** | 3<br>7 | 1·125<br>1·456 | Als Platinschwamm. Als Platinmohr. } Siehe einige Versuche in den weitern Abschnitten. |

* Dieses Präparat erlangte ich in vorzüglicher Reinheit durch besondere Güte des Herrn Prof. Fr. Štolba.

** Diese zugesetzte Wassermenge hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

*** Anfangs wurde Strontiumsulfat angewendet, das im Platintiegel erhitzt worden war. Das Präparat zeigte eine bedeutende Geschwindigkeitsvermehrung, die höchstwahrscheinlich von Platinspuren herrühren. Siehe hierzu die Versuche mit Platin.

**** Die so bezeichneten Edelstoffe sind Präparate von ungewöhnlicher Reinheit. Ich habe hierfür der besondern Güte des Herrn Prof. Dr. B. Brauner zu danken.

***** Platin vermag Wasserstoff zu aktivieren. Siehe Beketoff, Compt. rend. 48, 442.

Aus dieser Übersicht, in welcher der Kürze wegen das Verhältnis $\frac{a}{t}$ als Mittel aus einigen Beobachtungen, deren Wert von diesem nicht stark absticht, eingetragen ist, ist zu ersehen, dass die ausgesprochenen positiven Katalysatoren in unserm Falle steigend sind: am wirksamsten sind *Os*, dann *Pd*, *Ir*, *Hg*, *Pt*, *Se*, *Ta*, *Ce*, *Sb* und *Au* am wenigsten.

Bei vielen Verbindungen, so bei denjenigen des Vanadiums, welches in vielen Prozessen oxydationell-reduktiver Natur ein wichtiger Katalysator ist (so bei der Anilinschwarzerzeugung auf Webstoffen, die Synthese des Schwefeltrioxyds u. a.), allhier zeigt es keine Wirkung. Beim Kupfer, von welchem dasselbe gilt, hängt dieser Umstand mit der Unlöslichkeit des $CuSO_4$.aq zusammen, wovon noch weiter gesprochen wird.

Einige katalytische Wirkungen finden ihre Erklärung in der Bildung von zwei Phasen, so beim Antimon:

$$(OSbO)_2SO_2 + H_2O = SO_2 + 2HO.SbO$$
$$2HOSbO + (OH)_2SO_2 = 2H_2O + SO_2(OSbO)_2,$$

oder beim Selen:

$$Se + H_2SO_4 = SeSO_3 + H_2O$$
$$SeSO_3 + H_2 = Se + SO_2 + H_2O;$$

wenigstens verweisen darauf die Versuche über Reduktion der selenigen Säure in einem der folgenden Abschnitte.

### d. Einfluss einiger Mischungen von Katalysatoren.

Zur Auswahl kamen einige typische Fälle. Es wurden je zwei positiv wirkende oder eines von positiver und eines von negativer Wirkung entweder an und für sich oder in der betreffenden Verbindung und in der Menge von 0·5 g, entsprechend dem zugehörigen Elemente, untersucht. Die Arbeit erfolgte in gewöhnlicher Weise bei 174° bei demselben Wasserstoffdrucke.

| Gemisch der Katalysatoren | Gewogen wurden | Anzahl der Beobachtungen | Verhältnis $\frac{a}{t}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|
| $Hg + V$ | $HgO + V_2O_5$ | 3 | 2·400<br>2·500<br>2·445 | Es erfolgte langsame Reduktion von $V_2O_5$, und die Wirkung von Quecksilber wurde kleiner. Der durchschnittliche Wert von $\frac{a}{t} = 2·445$. |
| $Hg + Cu$ | $HgO + CuSO_4.5aq$ | 3 | 2·100<br>2·248<br>2·280 | Es resultiert abgeschiedenes $CuSO_4.aq$; die Wirkung des Quecksilbers ist kleiner, steigt dann langsam zur Konstante 2·280. |
| $Hg + Se$ | $HgSO_4 + Se$ | 3 | 0·924<br>0·955<br>0·987 | Der Ausdruck $\frac{a}{t}$ ist keine Konstante, sondern nimmt stetig langsam zu. Selen geht in den weissen Niederschlag über, der auch $Hg$ enthält. Beide Katalysatoren, obgleich positiv, zeigen entgegengesetzte Wirkung. |
| $Hg + Pt$ | $HgSO_4$ + Platinmohr | 3 | 2·875<br>2·825<br>2·773 | Der Wert von $\frac{a}{t}$ fällt stetig. Das anwesende Platin bewirkt eine geringe Erhöhung der Merkurisulfatwirkung. |
| $Pt + Se$ | Gewogen in elementarer Form, Platin als Platinmohr | 3 | 0·743 | Das Platin wirkt hier nicht in positiver Richtung. Es scheint vielmehr, dass umgekehrt als suspendierter Körper dieselbe die Wirkung des Selens erniedrigt. |

| Gemisch der Katalysatoren | Gewogen wurden | Anzahl der Beobachtungen | Verhältnis $\frac{a}{t}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|
| $Pt + As$ | Platin als Platinmohr, *As* als $As_2O_3$ | 4 | 2·38<br>1·53<br>1·09<br>1·06 | Die ursprünglich erhöhte Wirkung fällt hierauf unter den bei Platin gefundenen Wert. Es wirkt hier $As_2O_3$ als „Gift". Vergleiche D. R. P. Nr. 148 196 vom 26./VII. 1902 und weiterhin Bredig, Anorganische Fermente. |
| $Th + Ce$ | Sulfate | 3 | 0·498 | Das Thoriumsulfat verstärkt die Wirkung des Cersulfats nicht. |
| $N + Pr$ | Sulfate | 3 | 0·361 | Das Gemisch zeigt keine positive Wirkung. |

Graphische Darstellung siehe Fig. 3.

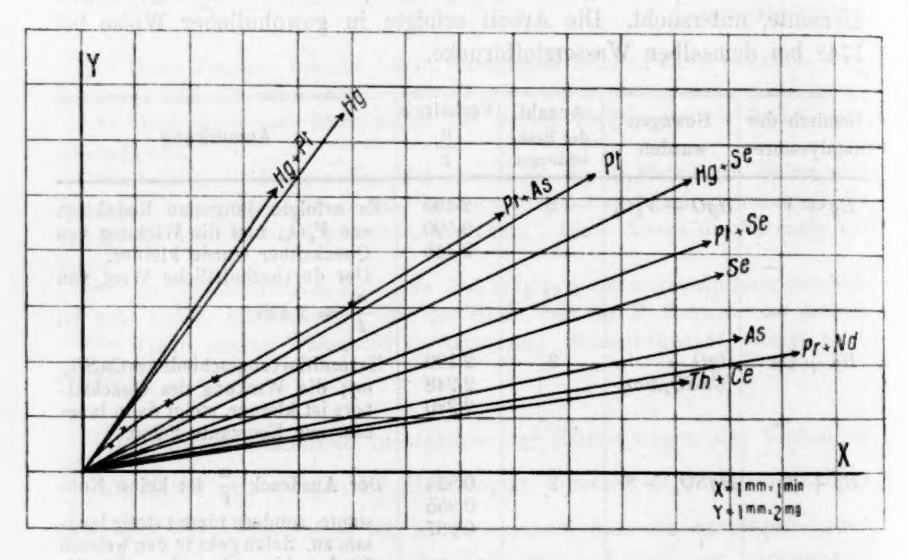



Fig. 3.

### e. Einfluss der Konzentration des Katalysators.

Aus praktischen Gründen kam Merkurisulfat zur Anwendung. Die Versuche wurden auf analoge Weise wie früher ausgeführt. Es ergaben sich nebenstehende Zahlen.

Aus der Tabelle folgt, dass mit steigender Menge des zugesetzten Merkurisulfats auch die Geschwindigkeit zunimmt; es scheint, dass die optimale Menge der maximalen Löslichkeit bei gegebener Temperatur entspricht; das unaufgelöste Merkurisulfat wirkt wie ein suspendierter Stoff und erniedrigt die Schnelligkeit. Graphische Darstellung siehe die Fig. 4 (System $X'Y'$).

| Menge des $HgSO_4$ in 25 ccm $H_2SO_4$ (94·9%) entspr. | Anzahl der Beobachtungen | Mittlerer Wert von $\frac{a}{t}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| 0·01 mg $Hg$ | 3 | 0·802 | In der Hitze alles gelöst |
| 0·1 „ | 3 | 0·942 | |
| 1·0 „ | 3 | 2·090 | „ |
| 10·0 „ | 2 | 2·253 | „ |
| 100·0 „ | 9 | 2·637 | „ |
| 1000·0 „ | 3 | 3·420 | „ |
| 5000·0 „ | 2 | 3·030 | In der Hitze war nicht die ganze Menge aufgelöst. |

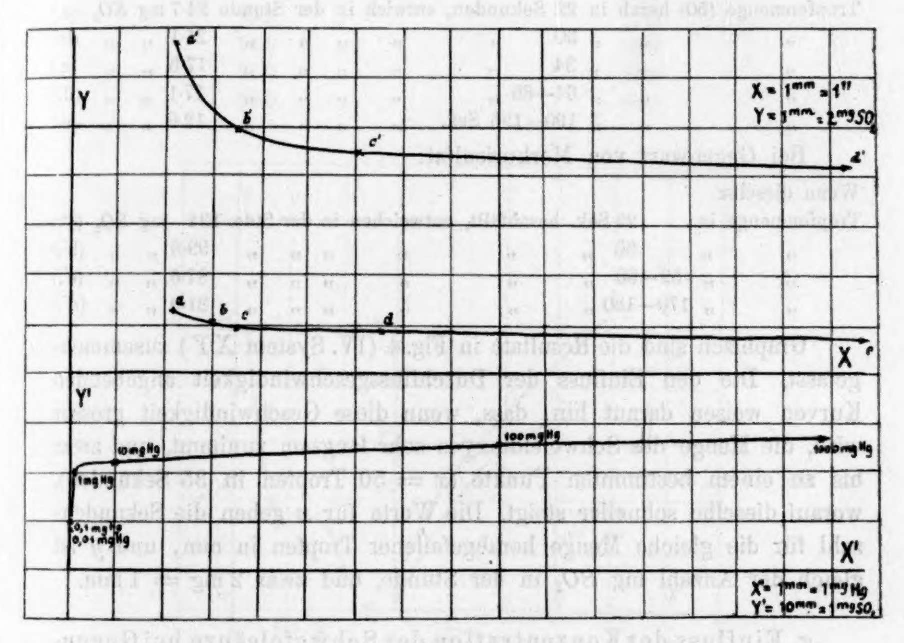



Fig. 4.

### f. Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit und des Wasserstoffdruckes.

Es war anzunehmen, dass der Erfolg aller Versuche abhängig sein werde von der Geschwindigkeit und Regelmässigkeit, mit welcher der Wasserstoff durch die Schwefelsäure hindurchgeleitet wird. Diese Geschwindigkeit ist bei Berücksichtigung aller andern Bedingungen (stetig dieselbe Grösse der Kapillaröffnung, die Höhe der Schwefelsäure im Kolben, die Absorptionsflüssigkeiten) proportional der Zahl der herabgefallenen Tropfen. Dieselben wurden deshalb sehr oft gezählt, und es fand sich, dass 50 Tropfen in den Gasometer in 21 bis 22 Sekunden

herabtröpfelten und 6·6 bis 6·8 ccm Wasserstoff bei 23·3° und 774 mm Druck, sonach 0·53 mg verdrängten.

Um auch den Umstand zu bestimmen, wie sich die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds bei konstanter üblicher Temperatur 174° ändert, wenn die Menge der herabfallenden Tropfen in den Gasometer sich ändert, oder wie die Durchflussgeschwindigkeit des Gases und dessen Druck sich ändert, wurde am Ende des Apparates eine eigens eingerichtete Bürette mit bestimmter Wassermenge eingereiht.

Fiel eine bestimmte
Tropfenmenge (50) herab in 22 Sekunden, entwich in der Stunde 24·7 mg $SO_2$ (a.)
" " " 30 " " " " " 21·1 " " (b.)
" " " 34 " " " " " 17·5 " " (c.)
" " " 64—65 " " " " " 17·1 " " (d.)
" " " 190—195 Sek. " " " " 12·6 " " (e.)

Bei Gegenwart von Merkurisulfat:

Wenn dieselbe
Tropfenmenge in 22 Sek. herabfällt, entweichen in der Stde. 134 mg $SO_2$ (a'.)
" " 35 " " " " " " 99·8 " " (b'.)
" " 59—60 " " " " " " 87·6 " " (c'.)
" " 170—180 " " " " " " 81·9 " " (d'.)

Graphisch sind die Resultate in Fig. 4 (IV. System $XY$) zusammengefasst. Die den Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit angebenden Kurven weisen darauf hin, dass, wenn diese Geschwindigkeit grösser wird, die Menge des Schwefeldioxyds sehr langsam zunimmt, und zwar bis zu einem bestimmten Punkte ($x = 50$ Tropfen in 35 Sekunden), worauf dieselbe schneller steigt. Die Werte für $x$ geben die Sekundenzahl für die gleiche Menge herabgefallener Tropfen in mm, und $y$ ist gleich der Anzahl mg $SO_2$ in der Stunde, und zwar 2 mg = 1 mm.

g. Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure bei Gegenwart von Merkurisulfat und Phosphorpentoxyd.

Da die angeführten Reaktionen bei niedrigern Temperaturen eine sehr unbedeutende Schnelligkeit aufweisen, so dass der Einfluss der Verdünnung nicht gut erfasst werden konnte, wurde ein Katalysator zugesetzt.

Aus praktischen Gründen fiel die Wahl auf Merkurisulfat bei einer Temperatur von 100°. Die Arbeitsbedingungen wurden eingehalten; nur die Konzentration der Schwefelsäure erlitt eine Änderung.

Die graphische Lösung der Kurve $A$ in Fig. 5 (System $XY$) lehrt mit dem interessanten Faktum, dass in den Grenzen der Konzentration der Schwefelsäure von 91 bis 96% die Menge des gebildeten Schwefel-

dioxyds in gleicher Zeit fast konstant bleibt. Dies erklärt auch den Umstand, warum die minimale Wassermenge, gegebene oder gebildete, bei der alleinigen Reaktion fast keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

| Konzentration der Schwefelsäure | Im Verlauf einer Stunde bildeten sich mg $SO_2$ |
|---|---|
| 72·0% $H_2SO_4$ | 4·0 |
| 88·0 „ | 10·6 |
| 91·0 „ | 24·8 |
| 94·9 „ | 29·7 |
| 95·5 „ | 27·6 |
| 96·0 „ | 29·2 |
| 97·0 „ | 36·6 |
| 99·0 „ | 60·0 |

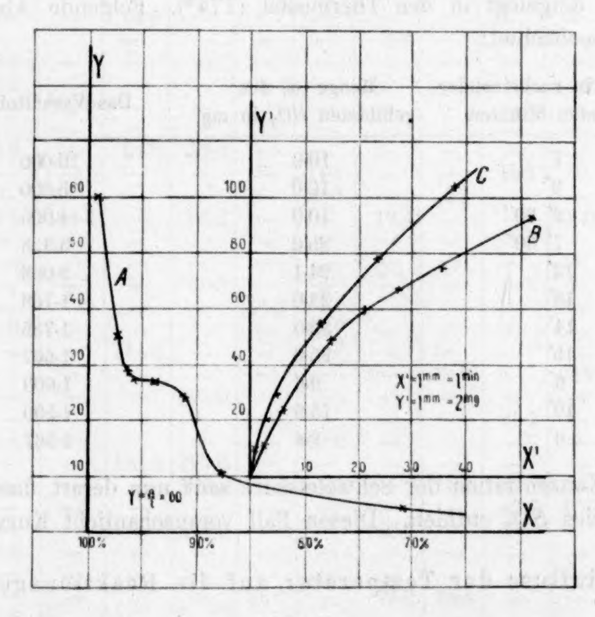



Fig. 5.

Im nachfolgenden Versuche kam Pyroschwefelsäure (66·3%) zur Anwendung bei Gegenwart von Merkurisulfat. Die Arbeit fand bei 100° statt. Das sich bildende Wasser erniedrigte die Konzentration.

Graphisch ist dieser Fall dargestellt in der Kurve *B*, System $x'y'$ (Fig. 5). Auch dieser Versuch charakterisiert den Einfluss der Konzentration. Zur Anwendung gelangten 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure, in welcher 6·858 g $P_2O_5$ (= 3 g $P$), von welchem aus frühern

| Zeit ($t$) | Es bildete sich $SO_2$ ($a$) | Das Verhältnis $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 3 Minuten | 12·4 mg $SO_2$ | 4·133 |
| 3 „ | 11·5 „ | 3·833 |
| 9 „ | 26·0 „ | 2·889 |
| 6 „ | 8·4 „ | 1·400 |
| 7 „ | 8·4 „ | 1·200 |
| 8 „ | 8·8 „ | 1·110 |
| 15 „ | 16·0 „ | 1·067 |
| 10 „ | 10·6 „ | 1·060 |
| 10 „ | 10·3 „ | 1·030 |
| 60 „ | 60·9 „ | 1·015 |
| 10 „ | 10·1 „ | 1·01 |

Versuchen klar ist, dass es mit keinem besondern katalytischen Einfluss einwirkt; eingelegt in den Thermostat (174°). Folgende Absorptionen wurden beobachtet:

| Zeit ($t$) in nacheinander folgenden Minuten | Menge ($a$) des gebildeten $SO_2$ in mg | Das Verhältnis $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 1′ | 10·0 | 10·000 |
| 2′ | 10·0 | 5·000 |
| 2′ 30″ | 10·0 | 4·000 |
| 7′ 30″ | 25·0 | 3·333 |
| 12′ | 24·1 | 2·008 |
| 13′ | 23·0 | 1·768 |
| 14′ | 25·0 | 1·785 |
| 15′ | 25·0 | 1·667 |
| 6′ | 9·6 | 1·600 |
| 10′ | 15·9 | 1·590 |
| 6′ | 9·4 | 1·567 |

Die Konzentration der Schwefelsäure sank nun derart, dass dieselbe 12·8% freies $SO_3$ enthielt. Diesen Fall veranschaulicht Kurve *C*.

### h. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Kürze wegen sind die Resultate nur in einer Tabelle angeführt. Die Katalysatoren sind bloss in ihrem entscheidenden Elemente angeführt. Die Form, in welcher sie Anwendung fanden, ergibt sich aus dem Angeführten, und der Leser dürfte sie leicht ausfindig machen, die angeführten Zahlen sind der Ausdruck $\frac{a}{t} \times 60$ (die Menge der mg $SO_2$ in der Stunde).

| Temp. | Ohne Kataly-sator | *Hg* | *Pt* | *Se* | *Mo* | *Pr* | *Cu* | *Ti* | *W* | *Fe* | *V* | *Ce* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15° | — | — | 1·2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 17 | 0·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 26 | — | 1·8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 82 | — | 12·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 100 | — | — | 12·2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 101 | — | 30·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 105 | 0·05 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 120 | — | — | 16·0 | 0·9 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 123 | 0·8 | — | — | — | 1·2 | — | — | — | — | — | — | — |
| 125 | — | 60·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 130 | — | — | — | 6·9 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 135 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 139 | — | 78·6 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 140 | 5·3 | 78·0 | 24·9 | — | — | — | 3·0 | — | — | — | 3·0 | 6·3 |
| 141 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 4·2 | — | — |
| 147 | — | — | — | 18·4 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 148 | — | — | 32·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 150 | — | — | — | — | — | — | 8·2 | — | — | — | — | 10·4 |
| 152 | 9·4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 153 | 10·2 | — | — | — | — | — | — | — | — | 7·2 | 7·9 | — |
| 156 | — | 103·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 157 | — | — | — | — | 7·5 | — | — | — | — | — | — | — |
| 160 | 12·8 | — | 51·0 | 32·2 | — | — | — | — | — | — | — | 16·8 |
| 161 | — | — | — | — | — | 14·9 | — | — | 12·1 | — | — | — |
| 165 | — | — | — | — | — | 23·7 | — | 4·1 | — | — | — | — |
| 174 | 19·6 | 164·4 | — | 53·2 | — | — | 19·4 | — | — | 18·0 | 18·0 | 34·3 |
| 178 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 35·2 |
| 182 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 24·2 | — |
| 185 | — | — | — | 76·3 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 187 | — | — | — | — | 15·2 | — | — | — | — | — | — | — |
| 188 | 46·0 | — | — | — | — | 38·7 | — | — | — | — | — | — |
| 189 | — | — | 144·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | 51·3 |
| 190 | — | — | — | — | — | — | — | 10·9 | — | 32·2 | — | — |
| 192 | — | — | — | 101·0 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 194 | — | — | — | — | — | — | — | — | 49·7 | — | — | — |
| 195 | — | — | — | — | — | 52·8 | — | — | — | — | — | — |
| 199 | — | — | 181·0 | 121·8 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 200 | — | — | — | 127·2 | — | — | — | 14·9 | — | — | — | — |
| 204 | — | — | — | — | — | — | — | — | 67·5 | 47·6 | — | — |
| 205 | — | — | — | 147·0 | — | — | 60·0 | — | — | — | — | — |
| 206 | 79·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 208 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 84·7 |
| 210 | — | — | — | — | 36·0 | — | 72·0 | 26·4 | — | — | — | — |
| 213 | 95·6 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 215 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 110·0 |
| 219 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 75·1 | — | — |
| 220 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 113·8 |
| 222 | — | — | — | — | — | — | — | — | 117·6 | — | — | — |
| 223 | — | — | — | — | 59·4 | — | — | — | — | 77·0 | — | — |
| 224 | — | — | — | — | — | — | — | 40·0 | — | — | 85·9 | — |
| 240 | — | — | — | — | — | — | 254·0 | — | — | — | — | — |

Diese Resultate sind graphisch eingetragen in der Fig. 6, wo die Abszisse 1 mm = 1° und die Menge des gebildeten $SO_2$ in der Stunde als Ordinate (1 mm = 1 mg) eingetragen sind.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, dass die katalytische Wirkung des Quecksilbers bis an die Laboratoriumstemperatur reicht und schnell von 60 bis 82° steigt, worauf sie fast proportional mit der Temperatur steigt, worauf sie bei 155° asymptotisch zur Geraden $x = 200$ zielt. Hieraus folgt auch, dass die ältern Angaben nach **Warner** in dem Sinne zu korrigieren sind, dass die Zersetzung der Schwefelsäure nicht bei 160°, sondern bedeutend tiefer beginnt.

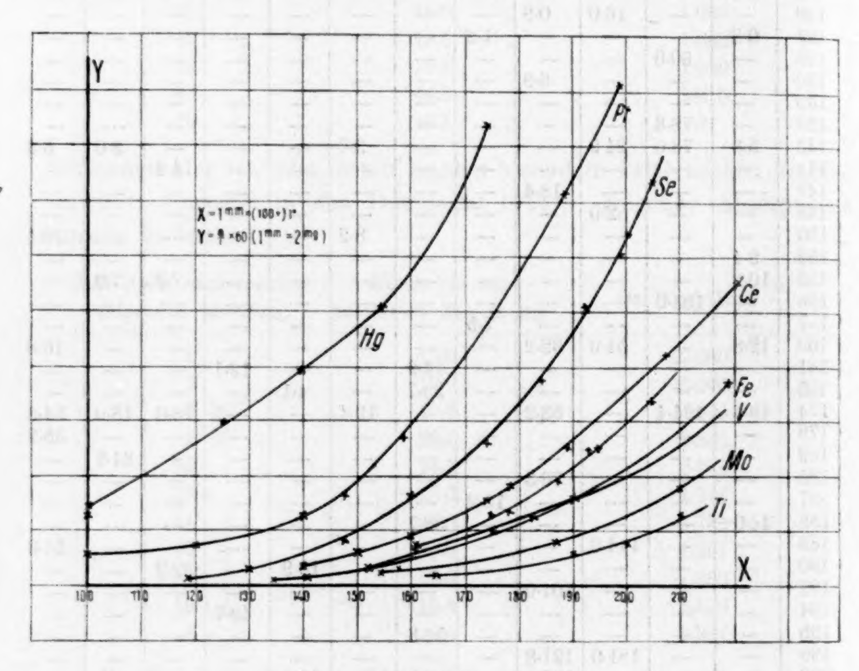



Fig. 6.

i. Einige Oxydationen zugesetzter Stoffe.

Der Verfasser hatte Gelegenheit, zu beobachten, dass im Medium von Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasserstoff und Schwefeldioxyd bei einigen Katalysatoren Oxydation eintrat, die den ganzen Vorgang der Reaktion komplizierte, solange die Oxydation dauerte.

Ferrosulfat. Schon vordem wurde bestimmt, dass das Ferrosalz bei 174° in der Menge, die 0·1 g *Fe* in 25 ccm $H_2SO_4$ (94·9%) entspricht, oxydiert sei, obgleich Wasserstoff durch die Flüssigkeit streicht, und in ihr sich Schwefeldioxyd bildet. Der Verfasser verfolgte diese Oxydation bei der Temperatur von 223°.

Zur Wägung gelangten 0·4973 g $FeSO_4$ . 7 aq (= 0·1 g $Fe$). Dasselbe wurde in den Thermostaten bei 223° gelegt und alsbald in Verbindung mit Wasserstoff und den Absorptionsgefässen gebracht.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 18 Min. | 45·4 | 2·522 |
| 27 | 48·0 | 1·778 |
| 16 | 22·7 | 1·419 |
| 20 | 25·3 | 1·265 |
| 18 | 22·8 | 1·266 |

Die Schwefelsäure enthielt eine weisse, feine Suspension von Ferrisalz. Die Flüssgkeit fand bei Versuchen über den Einfluss der Temperatur Verwendung. Nach Verdünnung und Austrieb von Schwefeldioxyd wurden Spuren von Ferrosalz gefunden. Das Ferrosalz erleidet Oxydation, wenn auch hier reduzierende Stoffe gegenwärtig sind. Diese Oxydation entsteht selbst im Kohlendioxydstrome. Durch einen passenden Versuch wurde gefunden, dass durch Erhitzung von Ferrosulfat mittels konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur Ferrisulfat entsteht.

Merkurosulfat. Vom Standpunkte unserer kinetischen Studie war es von Interesse, zu ersehen, wie dieser Stoff sich verhalten würde. Es kamen 0·124 g $Hg_2SO_4$ zur Wägung, 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure (94·9 %) wurden zugesetzt, in den Thermostaten gelegt bei der Temperatur 174° und alsbald mit dem Wasserstoff und den Absorptionsgefässen in Verbindung gebracht.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 25 Min. | 50 mg | 2·000 |
| 17 | 50·8 | 2·988 |
| 15 | 50·2 | 3·346 |
| 15 | 51·1 | 3·400 |
| 13 | 49·4 | 3·800 |
| 20 | 54·0 | 2·700 |

Die Kurve der graphischen Darstellung zeigt drei Abschnitte: der erste, wo die Reaktion etwas verlangsamt ist, der folgende zweite Teil entspricht der Beschleunigung, worauf die Kurve in eine Gerade übergeht, die eine analoge Abszisse von Merkurisulfat zeigt.

Die Schwefelsäure zeigte nach Herausnahme Merkurisalz.

Oxydation von Tellur. Der Arbeitsvorgang wie vordem. (0·1 g $Te$ bei 174°.)

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Das Verhältnis $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 12 Min. | 27·5 mg | 2·291 |
| 5 | 23·3 | 4·660 |
| 13 | 19·7 | 1·515 |
| 31 | 21·2 | 0·684 |
| 35 | 23·8 | 0·680 |
| 60 | 36·0 | 0·600 |
| 60 | 19·5 | 0·325 |
| 60 | 7·6 | 0·127 |

Weiter ist $\frac{a}{t}$ konstant.

Die Schwefelsäure war klar und enthielt eine feine Suspension von kristallinischem Pyrotellurylsulfat, das Brauner[1]) beschrieb.

Dieses ist sehr beständig im Medium der Schwefelsäure bei 174°, wird weder durch Wasserstoff, noch durch Schwefeldioxyd reduziert, ist unlöslich, so dass die Wirkung desselben ähnlich ist der Kieselsäure und die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert.

j. Einige Reduktionen.

Seleniumdioxyd. 0·1 g Selen wurde in 10 ccm Schwefelsäure in der Hitze gelöst, die klare Lösung in den Zersetzungskolben gespült und zu 25 ccm ergänzt, in den Thermostaten gelegt, auf 174° erhitzt, Wasserstoff eingeleitet und alsbald das Schwefeldioxyd aufgefangen.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 100 Min. | 4 mg | 0·040 |
| 36 | 5·2 | 0·144 |
| 50 | 44·2 | 0·884 |
| 21 | 19·1 | 0·909 |
| 20 | 19·7 | 0·985 |
| 20 | 21·7 | 1·085 |
| 20 | 18·8 | 0·940 |
| Das Mittel aus drei letzten Beobachtungen | | 1·003 |

Die Schwefelsäure war nach Herausnahme grün, enthielt fast alles Selen gelöst als solches (durch Verdünnung mittels Wasser wird es gefällt; geringe Spuren von seleniger Säure wurden nachgewiesen). Die Kurve der graphischen Darstellung (Fig. 7) zeigt, dass nach Verlauf von 100 Minuten der Ausdruck $\frac{a}{t}$ eine Konstante wird, die identisch ist mit jener für Selenlösung. Die Reduktionskurve geht in eine Gerade über, die die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Selen ergibt. Diese Resultate unterstützen die Erklärung des Selen als typischen chemischen Überträger.

[1]) Monatsschrift f. Chemie 1891, 3.

Palladiumsulfat. 0·1 g Palladium wurde in der Hitze in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, in den Zersetzungskolben abgespült, auf 25 ccm versetzt mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach direkter Einlage in den Thermostaten wurde Wasserstoff eingeleitet und alsbald die Absorptionsversuche vorgenommen.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 4 Min. | 15·5 mg | 3·86 |
| 12 | 41·0 | 3·42 |
| 8 | 88·3 | 11·04 |
| 16 | 120·5 | 7·53 |
| 11 | 49·1 | 4·46 |
| Mittel von vier weiteren Versuchen: | | 3·99. |

Die Kurve geht in eine Gerade über, deren Abszisse der letzte Durchmesser ist, der mit der früher (S. 663) angegebenen übereinstimmt.

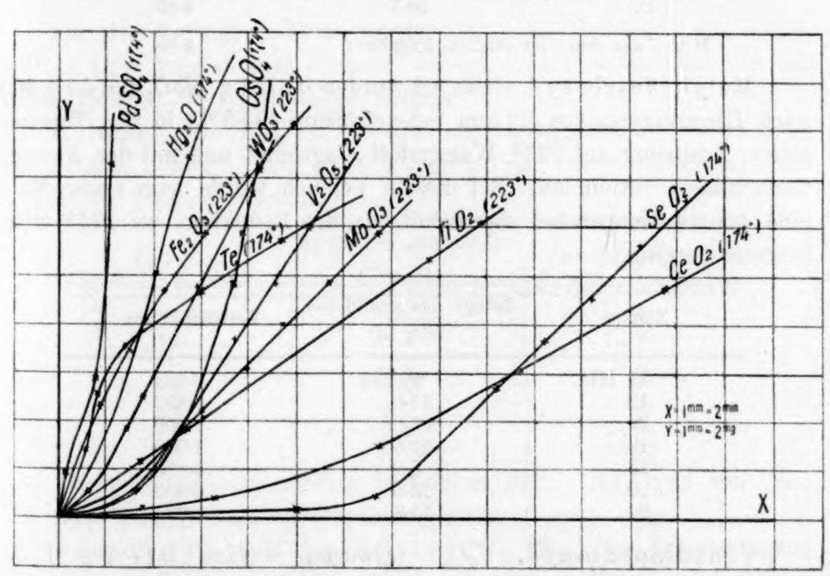



Fig. 7.

Osmiumtetroxyd. 0·1335 g $OsO_4$ (Acidum osmicum, Merck) wurden gewogen. Nachdem 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt waren, wurde es in den erhitzten Thermostaten gelegt, Wasserstoff eingelassen und die Absorption vorgenommen. An den Wänden der Absorptionsvorrichtung schieden sich schwarze Flocken aus, wohl durch Reduktion des Osmiumtetroxyds entstanden. Bei Abspülung des Jods auf der andern Seite mittels der zehnkugeligen Röhre wurde derart

verfahren, dass nur eine geringe Menge des schwarzen Sedimentes darin verblieb. Die Titration war nur nach Hinzugabe von Stärke bis zur dauernden Färbung im violetten Tone; das Resultat war mit einem Fehler behaftet.

Schon während des dritten Versuches bildete sich kein schwarzer Absatz an den Wänden des Absorptionsgefässes, und die Titration war vollkommen richtig.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 33 Min. | 11·3 mg | 0·342 |
| 40 | 35·0 | 2·125 |
| 5 | 18·0 | 3·6 |
| 4 | 15·3 | 3·8 |
| 12 | 58·6 | 4·88 |
| 12 | 58·0 | 4·91 |
| 12 | 58·8 | 4·90 |
| 12 | 58·7 | 4·89 |
| Mittel aus den vier letzten Angaben: | | 4·89 |

Molybdäntrioxyd. Gewogen wurden 0·6751 g $MoO_3$ (= 0·1 g $Mo$) nach Hinzufügung von 25 ccm Schwefelsäure (94·9 %) in den Thermostaten, Erhitzung auf 223°, Wasserstoff eingeleitet und mit den Absorptionsgefässen verbunden. Bei diesem Versuch wurde zum ersten Male eine höhere Temperatur angewandt, da die Reduktion bei 174° allzu langsam vorging.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 37 Min. | 2·3 mg | 0·622 |
| 13 | 11·0 | 0·892 |
| 29 | 29·0 | 1·000 |
| 10 | 10·6 | 1·060 |
| 10 | 8·9 | 0·890 |
| 20 | 18·0 | 0·900 |
| 20 | 19·8 | 0·990 |

Vanadinpentoxyd, $V_2O_5$. Gewogen wurden 0·1782 g $V_2O_5$ (= 0·1 g $V$). Nach ähnlichem Vorgange resultierten:

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 41 Min. | 23·3 mg | 0·568 |
| 20 | 29·0 | 1·450 |
| 14 | 22·8 | 1·628 |
| 15 | 23·9 | 1·593 |
| 15 | 23·6 | 1·576 |
| 15 | 23·3 | 0·553 |

Nach Verlauf von 75 Minuten ist der Ausdruck $\frac{a}{t}$ eine Konstante. Die Schwefelsäure ist nach Herausnahme vollkommen klar; alles pentavalente Vanadin war reduziert. Diese Flüssigkeit wurde bei Katalysenversuchen bei 174° und zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit benutzt.

Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2$. Gewogen wurden 0·3226 g des Präparates, das 73% $Ce(SO_4)_2$ enthielt. In den auf 174° erhitzten Thermostaten gelegt und alsbald das $SO_2$ absorbiert.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 35 Min. | 2·7 mg | 0·077 |
| 30 | 5·3 | 0·176 |
| 70 | 20·2 | 0·288 |
| 60 | 32·0 | 0·533 |
| 60 | 32·8 | 0·547 |

Aus den Versuchen ist zu ersehen, dass die Reduktion des Salzes $Ce^{IV}$ zu $Ce^{III}$ binnen zwei Stunden erfolgt, und dies bestätigt den im ersten Teile (S. 661) ermittelten Befund.

Wolframtrioxyd, $WO_3$. Gewogen wurden 0·1252 g $WO_3$ (= 0·1 g $W$) und 25 ccm Schwefelsäure (94·9%), erhitzt im Thermostaten auf 223° und weiter analoger Verlauf.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 13 Min. | 10·8 mg | 0·830 |
| 16 | 26·7 | 1·669 |
| 6 | 12·5 | 2·083 |
| 23 | 45·5 | 1·979 |
| 26 | 49·0 | 1·885 |
| 25 | 49·0 | 1·960 |
| 25 | 48·0 | 1·920 |

Es fand keine vollständige Reduktion statt. Das Oxyd war zum Teil nicht aufgelöst als olivengrünes Pulver.

Titandioxyd. 0·2412 g $TiO_2$ (= 0·1 g $Ti$). Der Arbeitsvorgang wie vordem. Die Schwefelsäure war nach Herausnahme aus der Hitze trübe; nach längerer Zeit entstand daraus ein bläuliches Sediment. Die Reduktion fand nur teilweise statt.

| Zeit ($t$) | Menge des gebildeten $SO_2$ ($a$) | Verhältnis von $\frac{a}{t}$ |
|---|---|---|
| 35 Min. | 23 mg | 0·657 |
| 25 | 19·7 | 0·788 |
| 97 | 64·7 | 0·667 |
| 20 | 15·3 | 0·765 |

k. Einige Bemerkungen.

In der Mehrzahl der katalytischen Oxydations-Reduktionsvorgänge erwies sich Kupfer als Katalysator. Es sei nur auf die beschleunigende Wirkung bei Verbrennung organischer Stoffe mittels Schwefelsäure, auf die Reaktion $H_2O_2 + 2HJ$, dann $K_2S_2O_8 + 2HJ$, Deacons Chlorgewinnung u. dergl. verwiesen. Doch in meinem Falle in den bei 174° ausgeführten Versuchen war keine beschleunigende Wirkung zu bemerken, ja gerade umgekehrt: das in der Flüssigkeit ausgeschiedene $CuSO_4$. aq verringerte die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese scheinbare Anomalie gelang mir zu erklären.

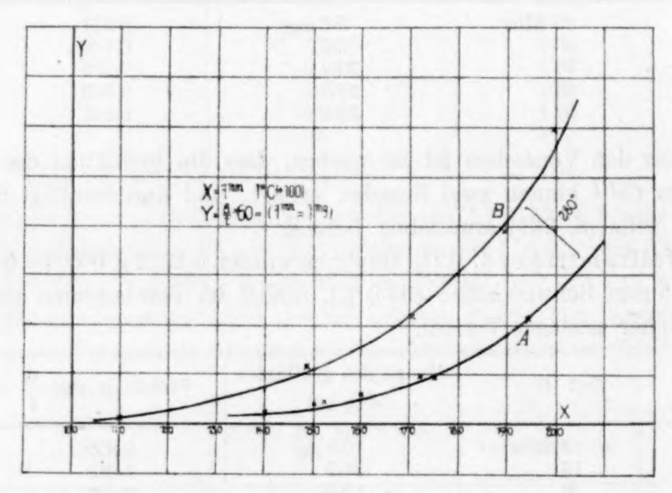


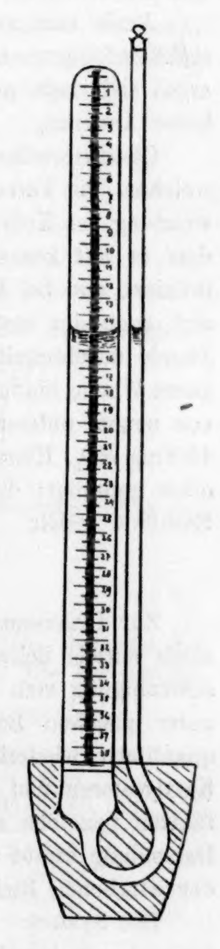

Fig. 8.

Verfolgen wir die Menge des ausgeschiedenen $SO_2$ bei zunehmender Temperatur in bestimmter Zeit, und steigen wir über 280°, so erscheint das Kupfer als Katalysator; die gewonnene Flüssigkeit ergibt mehr $SO_2$ als vordem. Die graphische Darstellung (Fig. 8) gibt die Kurven ($A$, $B$). Eine ähnliche Erscheinung wurde bei keinem der untersuchten Katalysatoren bemerkt und hängt hier mit der Spaltung des wasserhaltigen $CuSO_4$. aq zusammen, das in Schwefelsäure unlöslich ist, bei erhöhter Temperatur sich zersetzt, in Lösung übergeht und katalytisch wirkt. Die Schwefelsäure enthielt bei Versuchen von 174° eine weisse Suspension, $CuSO_4$. aq, und in der vollkommen farblosen Schwefelsäure waren nur Spuren von Kupfer gelöst; im zweiten Falle jedoch bei Erhitzung auf 200° war die Schwefelsäure gelbgrün und enthielt eine grössere Menge wasserfreien gelösten Cuprisulfats.

Für die Kurve $A$ wurden die Zahlen aus dem Abschnitte h. verwendet, hier sind jene angeführt, die zur Kurve $B$ führten:

| Temperatur | Zeit ($t$) | Es bildeten sich $SO_2$ ($a$) | $\frac{a}{t} \times 60$ |
|---|---|---|---|
| 202° | 6 Min. | 10·0 mg | 100·0 mg |
| 190 | 7 | 9·0 | 77·3 |
| 171 | 11 | 8·4 | 45·4 |
| 148 | 20 | 8·6 | 25·8 |
| 110 | 60 | 1·7 | 1·7 |

Eine besondere Aufmerksamkeit wurde der Wirkung des Lichtes auf die Reaktion gewidmet. Schon Berthelot[1]) untersuchte in geschlossenen Röhren, ob die Lichtstrahlen die Reaktion beschleunigen. Von mir wurden die Versuche mit andern Apparaten und in Gegenwart eines Katalysators vorgenommen.


Fig. 9.

Der Versuch wurde auf folgende Art und Weise ausgeführt.

Zwei gleich weite Eudiometer mit Teilung in ccm waren an den offenen Enden mittels Einschliff verschliessbar, der in Verbindung mit einer ausgleichenden engern Röhre stand, wie aus Fig. 9 zu ersehen.

Die Eudiometer waren mit einer Lösung von Merkurosulfat in 94·9% Schwefelsäure gefüllt, und in einen jeden derselben wurden 15 ccm reinen Wasserstoffs eingeleitet; hierauf wurde mittels einer ausgleichenden, eingeschliffenen Röhre geschlossen, mit einer Kapillarpipette so viel von obiger Lösung eingeführt, bis die Niveaus gleich hoch standen, und hierauf die Rauminhalte in Abrechnung gebracht. Ein Eudiometer wurde mit Stanniol bedeckt, beide unter gleichem Winkel in Wasser gelegt und ans Licht gestellt.

**Erste Beobachtung:**

im unbedeckten Eudiometer befanden sich 15·0 ccm

„ bedeckten „ „ „ 15·0 „

**Zweite Beobachtung nach Verlauf von zwölf Tagen:**

im unbedeckten kamen zur Abrechnung nach Ausgleichung des Niveaus und der Temperatur 14·2 ccm



[1]) Compt. rend. 125, 743.

im bedeckten Eudiometer 14·3 ccm

Dritte Beobachtung nach Verlauf von 16 Tagen (vom Anfang gerechnet):

das unbedeckte Eudiometer enthielt 14·0 „

„ bedeckte „ „ 14·0 „

Vierte Beobachtung nach Verlauf von 22 Tagen (von Anfang gerechnet):

das unbedeckte Eudiometer enthielt 13·8 „

„ bedeckte „ „ 13·8 „

Die Versuche kamen in den Wintermonaten zur Ausführung und werden weiter fortgesetzt. Vorläufig wurde kein Einfluss beobachtet in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Berthelots.

Auch kam zur Untersuchung, ob der ionisierte Wasserstoff reaktionsfähiger sei. Nach Anwendung aller Mittel, die zu Gebote standen, ergab sich kein positives Resultat, die Reaktionsgeschwindigkeit erlitt keine Änderung.

Charakteristisch war schliesslich die Beobachtung am Kolben, in welchem die Versuche mit Iridium vorgenommen wurden. Bei Verwendung des Kolbens zu nachfolgenden Versuchen war derselbe, trotzdem er mit konzentrierter Salpetersäure, Königswasser, gereinigt war, infiziert, und bei Vorversuchen ergaben sich hohe Zahlen. So bildeten sich nach der ersten Reinigung bei analogem Arbeitsvorgang in der Stunde durchschnittlich 95·6 mg $SO_2$. Hierauf wurde der Kolben eine ganze Woche hindurch mit Königswasser in Berührung gelassen, hierauf von neuem untersucht. In der Stunde entwickelten sich durchschnitt-49·8 mg $SO_2$. Hierauf wurde der Kolben mit Sand beschickt und mechanisch gereinigt; die Infektion war aufgehoben. Jetzt wurden normale Resultate erzielt.

## II. Theoretischer Anhang.

Zur Diskussion gelangte die Frage, ob die Oxydation des Wasserstoffs mittels Schwefelsäure nur durch regelmässige quantitative Beschleunigung sich auszeichne, ob demnach eine Reihe von Versuchen unter gleichen Bedingungen (Druck und Temperatur) immer auch quantitativ wiederholt, eine gleiche Dioxydmenge ergebe. Alle ohne Katalysatoren und die Mehrzahl der mit Anwendung derselben ausgeführten Versuche ergaben ein positives Resultat, und die graphische Darstellung ergibt Gerade, deren einzelne Punkte nur sehr wenig von der wirklichen Richtung abweichen.

Das System: $H_2SO_4 + H_2 = 2H_2O + SO_2$

kann als ein bimolekulares betrachtet werden, da die Produkte Wasser und Schwefeldioxyd, indem sie durch Wärme frei werden, nicht in merklichem Masse die Konzentration des Reaktionsgemisches ändern.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für ein bimolekulares System von Reaktionen ist nach der bekannten Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x),$$

wo $c_1$ und $c_2$ die Konzentration des Wasserstoffs und der Schwefelsäure, $x$ die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds in der bestimmten Zeit $t$ bedeuten.

In diesem Falle ist die Konzentration von Wasserstoff, als auch von der Schwefelsäure konstant und so gross, dass eine Änderung derselben an und für sich schon unbedeutend und von keinem Einfluss ist.

Die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds ist so gering, dass dieselbe in Anbetracht von $c_1$ und $c_2$ nicht zu berücksichtigen ist.

Es ist demnach im angeführten Falle:

$$\frac{dx}{dt} = kc_1c_2.$$

Es wird sonach: $c_1 = \text{konst.}$
$c_2 = \text{konst.}$

und demnach: $kc_1c_2 = K.$

Der Ausdruck $\frac{dx}{dt} = K$ ergibt durch Integration der Gleichung $dx = Kdt$ den Wert $x = Kt + C$, woraus sich ergibt:

$$t = 0 \quad x = 0 \quad C = 0,$$

und: $x = Kt$ oder: $K = \frac{x}{t}$.

Die durch die Katalysatoren hervorgerufene Beschleunigung ergibt sich nach Ostwalds Gleichung aus der Formel:

$$\beta = \frac{1}{t} - \frac{1}{t_0},$$

wo $t$ und $t_0$ die zur Entwicklung gleicher Mengen $SO_2$, das eine Mal ohne und das andere Mal mit Katalysator bedeutet. Die berechneten Mengen beziehen sich auf 100 mg $SO_2$ und $\frac{1}{t_0} = 0{\cdot}00326$.

| Katalysator | $\frac{1}{t}$ | $\beta$ 100 mg $SO_2$ |
|---|---|---|
| Palladiumschwamm | 0·0100 | + 0·0367 |
| Merkurisulfat | 0·0270 | + 0·0238 |
| Platinmohr | 0·0146 | + 0·0113 |
| Cersulfat | 0·0067 | + 0·0025 |
| Gold | 0·0043 | + 0·0011 |
| Mangansulfat | 0·0036 | + 0·0003 |
| Cuprisulfat | 0·0035 | + 0·0001 |
| Thalliumsulfat | 0·0026 | — 0·0006 |
| Vanadylsalz | 0·0019 | — 0·0014 |

Eine Reihe von Autoren beobachtete für Mischungen zweier positiver Katalysatoren die Beschleunigungswirkung grösser, als die Berechnung durch Addition ergab. Dies fanden für die Reaktion $H_2O_2 + 2HJ$ bei Gegenwart von *Fe* und *Cu* Traube und Brode[1]), weiter für das System $K_2S_2O_8 + 2HJ$ analog Price[2]) und in letzterer Zeit bei der Oxydation durch Schwefelsäure für Anilin und Naphtalin bei Gegenwart von *Hg* und *Cu* G. Bredig und J. Braun[3]). In meiner Arbeit bei entgegengesetzt wirkendem $Hg + Cu$ und $Hg + V$ wurde ermittelt, dass die berechneten Werte als Differenzen einen niedern Wert als den beobachteten ergaben.

| | | | |
|---|---|---|---|
| α. Für 100 mg $SO_2$ ergab | $\beta$ *Hg* | | $= +0{\cdot}0238$ |
| | $\beta$ *Cu* | | $= -0{\cdot}0001$ |
| | $\beta\ (Cu + Hg)$ | gefunden | $= +0{\cdot}0188$ |
| | $\beta\ (Cu + Hg)$ | berechnet | $= +0{\cdot}0239$ |
| β. Für 100 mg $SO_2$ | $\beta$ *Hg* | | $= +0{\cdot}0238$ |
| | $\beta$ *V* | | $= -0{\cdot}0001$ |
| | $\beta\ (Cu + V)$ | gefunden | $= +0{\cdot}0211$ |
| | $\beta\ (Hg + V)$ | berechnet | $= +0{\cdot}0237$ |

Die Arbeit beschliessend, übe ich die angenehme Pflicht aus, dem Herrn Professor Dr. B. Brauner und Herrn Professor Fr. Štolba für die gütigst mir gespendeten Präparate und Herrn Professor Dr. V. Felix für gütige Verleihung von Radiumpräparaten verbindlichsten Dank auszusprechen.

Aus dieser experimentellen Studie ergibt sich folgende

### Zusammenfassung.

Die Oxydation des Wasserstoffs mittels Schwefelsäure wurde in dieser Studie zum ersten Male vom Standpunkte der analytischen und physikalischen Chemie verfolgt. Die Reaktion verläuft bei höhern Temperaturen nach der Gleichung:

$$H_2SO_4 + H_2 = 2H_2O + SO_2.$$

Bei normaler Laboratoriumstemperatur (17—25°) entwickelt ungenügend gereinigter Wasserstoff eine beträchtlichere Menge Schwefeldioxyd; der mittels weinalkalischem Cuprisulfat oder mittels alkalischer Bleisalzlösung und hierauf folgende Durchwaschung mit Chromschwefelsäure gereinigte Wasserstoff, als auch jener durch Elektrolyse gewonnene entwickeln mit konzentrierter Schwefelsäure keine bedeutendere Menge von Schwefeldioxyd. Erfolgt die Reaktion, so zeigt dieselbe eine derart

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1062.
[2]) Diese Zeitschr. **27**, 499 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **46**, 518 (1903).

kleine Geschwindigkeit, dass die eventuell gebildete Schwefeldioxydmenge unterhalb seiner Lösungsgrenze in konzentrierter Schwefelsäure oder unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze qualitativer Reaktionen für $SO_3''$ mittels $J$ und für $SO_4''$ mittels des Ions $Ba^{\cdot\cdot}$ liegt. So gereinigter Wasserstoff eignet sich sonach für gewöhnliche analytische Arbeiten.

In einer eigenen Vorrichtung wurde diese Oxydation bei konstanter Temperatur von 174° und konstantem Druck gemessen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist erster Ordnung; die Vorgänge können durch Gerade dargestellt werden.

Geringe Wassermengen verringern nicht in klarer Weise die Reaktionsgeschwindigkeit. Ermittelt wurde die Kurve über den Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure, die zeigt, dass in den Grenzen von 91—97% $H_2SO_4$ der Einfluss des Wassers fast konstant ist.

Von den untersuchten Katalysatoren beschleunigen am meisten: a. die Elemente der Platingruppe folgeweise, das Osmiumtretroxyd nach erfolgter Reduktion, ebenso Palladiumsulfat, Iridium, Palladium, Platinmohr, Platinschwamm; b. Selen, Gold; c. lösliche Sulfate, so Merkurisulfat, wasserfreies Cuprisulfat, Cersulfat, Lanthansulfat; d. Antimon-, Tantal- und Arsentrioxyd.

Am stärksten wirken negativ: a. Vanad-, Molybdän- und Wolframoxyd; b. unlösliche Sulfate, wie Thorium-, Zink- und Magnesiumsulfat; c. andere suspendierte Stoffe, wie Siliciumdioxyd, Pyrotellurylsulfat u. a.

Die Sulfate des *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, *Li*, *Ca*, *Ba* und *Sr* verringern in unbedeutendem Masse die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Brom wurden keine konstanten Resultate erzielt.

Bei Mischungen von Katalysatoren ergab sich: das Selen vernichtet den katalytischen Einfluss von Merkurisulfat; bei einer Mischung von Platin und Merkurisulfat ist die Wirkung derart, als ob nur Merkurisulfat allein zugegen wäre, analog auch bei einem Gemisch von *Pt* und *Se*, als ob allein *Se* gegenwärtig wäre; *Pt* gelangt nicht zur Wirkung. Arsentrioxyd vernichtet in nicht erheblichem Masse die Wirkung des Platins, eine Mischung von Thor- und Cersulfat zeigt fast nur die Wirkung von Cersulfat. Die Mischung von Praseo- und Neodymsulfat beschleunigt die Reaktion nicht. Die Cupri- und Vanadylsulfate sind fast ohne Einwirkung auf Merkurisulfat als Katalysator.

Auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist weiter von Einfluss die Konzentration des Katalysators. Der Einfluss steigt bis zu einer gewissen Grenze. Dies scheint hier der Löslichkeitsgrenze des Sulfats zu entsprechen. Mit steigender Menge steigt auch die Reaktionsgeschwindig-

keit in der Kurve. Die Geschwindigkeit für die Sulfatmenge, die 0·0001 g *Hg* in 25 ccm Schwefelsäure bei 174° entspricht, ist bei denselben Versuchsbedingungen, verglichen mit 0·1 g *Hg*, 3·3 mal kleiner.

Auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch die Durchflussgeschwindigkeit des Wasserstoffs von Einfluss, und zwar steigt sie in Kurvenform. Der Einfluss der Temperatur wird bei 105° deutlich, von wo ab er schnell steigt. Das Merkurisulfat beschleunigt die Reaktion selbst unter 105°; eine deutliche und messbare Wirkung erscheint bei 26°.

Es wurden die Oxydationskurven des Tellurs, des Merkuri- und Ferrosulfats; die Reduktionskurven des Osmiumtetroxyds, Palladiumsulfats, Cerisulfats, des Selendioxyds, Vanad-, Molybdän- und Titanoxyds, auch die Kurven des Einflusses von Platin, Selen, Molybdän- und Vanadoxyd und des Cerisulfats nach vollkommener Reduktion, des Titan- und Wolframoxyds nach teilweiser Reduktion, des Praseo- und Ferrisulfats bei steigender Temperatur ermittelt.

An Selen wurde nachgewiesen, dass es als typisch chemischer Überträger nach der Formel:

$$2H_2SO_4 + Se = 2SO_2 + H_2O + H_2SeO_3$$
$$H_2SeO_3 + 4H = Se + 3H_2O,$$

oder:

$$Se + H_2SO_4 = SeSO_3 + H_2O$$
$$SeSO_3 + H_2 = Se + SO_2 + H_2O$$

wirke. Tellur zeigt diese Eigenschaft nicht.

Cuprisulfat wird erst nach Lösung in Schwefelsäure (94·9%) bei hoher Temperatur (280°) Katalysator, was auf Entwässerung beruht.

Licht und Ionisation sind ohne Einfluss auf die Beschleunigung der Reaktion.

Prag, Chem. Laboratorium der k. k. böhm. technischen Hochschule.

# Über den amorphen Schwefel. IV.[1])

## Weitere Untersuchung der beiden Formen des flüssigen Schwefels als dynamischer Isomeren.

Von

**Alexander Smith** und **C. M. Carson.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

Es wurde in der ersten Mitteilung[2]) dieser Folge gezeigt, dass die Erniedrigungen, die der Gefrierpunkt des flüssigen Schwefels (119·25°) erfährt, quantitativ direkt proportional sind den Mengen amorphen Schwefels, die man erhält, wenn man die Schwefelproben gleich nach dem Ablesen der Gefriertemperatur abkühlt (Fig. 1). In der zweiten Mitteilung[3]) ergab sich die Existenz zweier Formen des flüssigen Schwefels, $S_\lambda$ und $S_\mu$, von denen die erstere hellgelb und leicht flüssig, die letztere braun und zäh war. Die beiden Formen sind gegenseitig mischbar und stehen im Gleichgewicht miteinander in Mengenverhältnissen, die von der Temperatur abhängen. Es fand sich, dass die beiden Formen in Lösungsmitteln, wie Triphenylmethan, verschiedene Löslichkeitskurven haben, und dass geschmolzener Schwefel bei 160° ein sehr ausgesprochenes Minimum der Dilatation zeigt. Es wurde angenommen, dass die Wärmetönung und die plötzliche Zunahme der Zähigkeit, die bei dieser Temperatur auftreten, wahrscheinlich durch die Abscheidung einer zweiten Phase veranlasst sind, die aus einer Flüssigkeit besteht, deren grössere Zähigkeit einem höhern Gehalt an $S_\mu$ zuzuschreiben ist. Die dritte Mitteilung[4]) enthielt Experimente, die als vorläufige den in der zweiten Abhandlung[5]) beschriebenen Versuchen

[1]) Übersetzt von H. Freundlich.

[2]) Über den amorphen Schwefel I: Diese Zeitschr. **42**, 469 (1903).

[3]) Über den amorphen Schwefel II: Diese Zeitschr. **52**, 602 (1905).

[4]) Über den amorphen Schwefel III: Diese Zeitschr. **54**, 257 (1906).

[5]) Die zweite und dritte Mitteilung erschienen gleichzeitig verkürzt in den Proceed. Roy. Soc. Edinburgh **25**, Heft 7 (1905). Obwohl die dritte Mitteilung eine zeitlich frühere Untersuchung enthielt, wurde die Folge so angeordnet, dass sie nach der zweiten gelesen wurde, weil wohl der Inhalt der beiden Abhandlungen so, trotz

vorausgegangen waren, und die die logischen Vorbedingungen zu den dort gezogenen Schlüssen bedeuteten. Es wurde nämlich in dieser dritten Mitteilung der Einfluss von Spuren fremder Stoffe auf das Ergebnis der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels untersucht. Der wichtigste Schluss, der gezogen wurde, war der, dass amorpher Schwefel unterkühlter $S_{\mu}$ ist[1]).

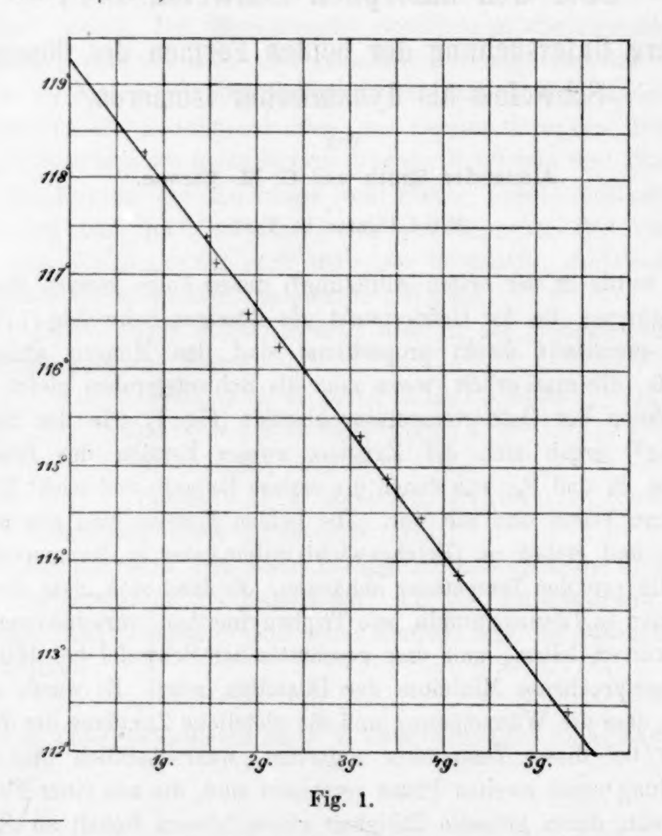



Fig. 1.

der Umkehrung der chronologischen Folge, leichter verstanden werden konnte. Eine durch die Übersetzung ins Deutsche verursachte Verzögerung bewirkte, dass ein Zeitraum von mehrern Monaten zwischen dem Erscheinen der beiden in dieser Zeitschrift verstrich. Hätte man dies vorausgesehen, so wäre diese Vertauschung der Folge vermieden worden.

[1]) Prof. Bakhuis Roozeboom hat in einem liebenswürdigen Brief meine Aufmerksamkeit auf einen in der dritten Mitteilung (S. 261, Fussnote) enthaltenen Irrtum gelenkt. Dort wird die Ansicht Ostwalds (Lehrbuch der allgem. Chemie $2^2$, 460) vertreten, dass amorpher Schwefel in Schwefelkohlenstoff leichter löslich sein sollte als löslicher Schwefel, da er aus diesem durch eine endotherme Umwandlung entsteht und deshalb weniger beständig ist, und dass seine scheinbare Unlös-

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit einer Reihe durch die vorangehenden Untersuchungen aufgeworfener Fragen. Die Beantwortung derselben schloss in sich:

1. eine Untersuchung der wahren Geschwindigkeit der Umwandlung $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ in Gegenwart verschiedener Katalysatoren, um völlig zu erklären, warum unter gewissen Umständen beim Abkühlen kein amorpher Schwefel gebildet wird, unter andern Umständen rätselhafte Verschiedenheiten in dessen Mengen auftreten (Abschnitt I, unten);

2. eine Feststellung der Ursache, weshalb abnorm grosse Mengen von $S_\mu$ bei Gegenwart von Jod gebildet werden (Abschnitt II);

3. eine Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigungen im Zusammenhang mit den Fragen, warum bisweilen die beim Abkühlen erhaltenen $S_\mu$-Mengen nicht ausreichen, die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung zu erklären, und warum manchmal Gefrierpunktserniedrigungen auftreten, obwohl kein $S_\mu$ isoliert werden konnte (Abschnitt III);

4. eine eingehendere Prüfung des Verhaltens von Schwefel bei 160° mit Rücksicht auf die endgültige Entscheidung der Frage, ob dort tatsächlich ein Umwandlungspunkt vorhanden ist. Man wird später (Abschnitt IV) sehen, dass diese eingehende Prüfung nicht eher unternommen werden konnte, als bis die unter 1. und 2. erwähnten Fragen gelöst waren.

Es ist eine endgültige Beantwortung all der eben aufgezählten Fragen jetzt erreicht worden, und die Ergebnisse dieser Abhandlung klären völlig die anscheinend unerklärlichen Anomalien auf, die bisher das Verhalten des Schwefels kennzeichneten. Das Hauptergebnis dieser Mitteilung hätte schon in der zweiten Abhandlung veröffentlicht werden können, wenn nicht einige anscheinend unvereinbare Tatsachen vorgelegen hätten, die damals Vorsicht angebracht sein liessen. Dies Hauptergebnis ist: das ganze Verhalten des flüssigen Schwefels steht im Einklang mit der Anschauung, dass $S_\lambda$ und $S_\mu$ dynamische Isomere (hylotrope Isomere) sind, deren gegenseitige Umwandlung durch verschiedene Katalysatoren verzögert wird[1]).

lichkeit voraussichtlich nur seiner geringen Lösungsgeschwindigkeit zuzuschreiben ist. Prof. Roozeboom weist darauf hin, dass diese Erklärung bloss dann Stich hält, wenn verschiedene feste Formen identische Stoffe im geschmolzenen oder gelösten Zustand geben. Sie hält nicht Stich, wenn die gelösten Formen, wie es beim Schwefel der Fall ist, verschieden sind. Es muss daher als Tatsache angenommen werden, dass $S_\mu$ wirklich in Schwefelkohlenstoff weniger löslich ist als $S_\lambda$.

[1]) Der Fall des Acetaldehyds und Paraldehyds (Holleman, Diese Zeitschr. **43**, 129) ähnelt dem des Schwefels in einer allgemeinen Weise, vor allem auch darin, dass das Gleichgewicht der beiden Formen durch Katalysatoren (z. B. Schwefelsäure)

## I. Verschiedene Katalysatoren und ihr Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umwandlung $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$.

Smith und Holmes zeigten in ihrer dritten Mitteilung, dass die Umwandlung $S_\lambda \rightarrow S_\mu$ bei gewöhnlichem Schwefel, der der Luft ausgesetzt gewesen ist, durch Spuren von Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure verzögert wird, die sich durch Oxydation gebildet hatten, und dass Salzsäure, gepulverte Phosphorsäure und die Halogene einen ähnlichen Einfluss ausüben. Infolge hiervon enthält solcher Schwefel, wenn er einige Zeit im geschmolzenen Zustand gehalten und dann plötzlich abgeschreckt wird, grössere oder kleinere Mengen von unterkühltem $S_\mu$ (amorphem Schwefel), dessen Umwandlung in $S_\lambda$ beim Fallen der Temperatur durch die Gegenwart der verzögernden Katalysatoren verhindert worden war. Sie zeigten, dass Schwefel, dem die Oxydationsprodukte durch Waschen entzogen worden waren, eine viel raschere Umwandlung erfährt und geringere Mengen von $S_\mu$ enthält; ferner, dass mittels Durchleiten von Kohlensäure oder Stickstoff durch bis zum Siedepunkt erhitzten Schwefel, oder auch nur mittels längern Haltens auf dieser Temperatur das Schwefeldioxyd noch vollständiger entfernt wird und so die Bildung von noch weniger $S_\mu$ beim Abschrecken erzielt wird. Sie fanden, dass Ammoniak und Schwefelwasserstoff das Schwefeldioxyd völlig zerstörten, und dass unter diesen Umständen kein $S_\mu$ die rascheste Abkühlung überlebte. Endlich ergab sich, dass frisch umkristallisierter Schwefel, der keine Gelegenheit gehabt hatte, durch Oxydation Schwefeldioxyd zu bilden, seinen Gehalt an $S_\mu$ beim Abschrecken verliert und keinen amorphen Schwefel gibt.

Diese Schlüsse hatten vor allem die in der dritten Mitteilung veröffentlichten Versuche zur Grundlage, stützten sich aber zum Teil auf unveröffentlichte vorläufige Versuche über die wahre Geschwindigkeit der Umwandlung $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ unter verschiedenen Bedingungen. Die in dieser Abhandlung betrachteten Fragen verlangten eine genauere Untersuchung der Umwandlungsgeschwindigkeit und ihrer Beeinflussbarkeit durch verschiedene Katalysatoren.

---

beeinflusst wird. Aber er unterscheidet sich von dem des Schwefels darin, dass Schwefelsäure die Umwandlung der beiden Aldehydformen beschleunigt, die der beiden Schwefelformen dagegen verzögert, und dass Paraldehyd ein Polymeres vom Aldehyd ist, während die beiden Schwefelformen sich, soweit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, bezüglich des Molargewichts nicht unterscheiden. (In der ersten Abhandlung wurde gezeigt, dass gelöster $S_\mu$ $S_8$ ist.)

Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ in gewöhnlichem, flüssigem Schwefel. Die folgenden Zahlen lassen die Grösse der Umwandlungsgeschwindigkeit je bei 130 und 140° (± 0·25°) erkennen an einem Schwefel, der der Luft ausgesetzt gewesen war und deshalb Schwefeldioxyd enthielt. Die Proben wurden einzeln in Reagensröhren in demselben Bade erhitzt, abgeschreckt dadurch, dass die Röhren zu den angegebenen Zeiten zwischen Eisstücken zerbrochen wurden, und in der gewöhnlichen Weise extrahiert. Die Zeiten sind vom Augenblick des völligen Geschmolzenseins an gerechnet.

| Zeit in Minuten | Prozente amorphen Schwefels ($S_\mu$) | |
|---|---|---|
| | 130° | 140° |
| 15 | | 2·1 |
| 30 | 0·2 | 3·7 |
| 45 | 0·7 | 4·4 |
| 60 | 1·2 | 4·8 |
| 75 | | 5·2 |
| 90 | 2·8 | 5·5 |
| 120 | 3·3 | 5·5 |
| 150 | 3·9 | |
| 180 | 4·0 | |
| 240 | 4·2 | |
| 300 | 4·4 | |
| Im Gleichgewicht | 4·3 | 5·6 |

Die Beobachtung, dass selbst nach 30 Minuten der Gehalt an $S_\mu$ noch um 2 bis 4 % vom Gleichgewichtsgehalt entfernt liegt, ist von besonderer Bedeutung, wenn man sie mit Ergebnissen eines spätern Abschnittes zusammenhält, der die Wärmetönungen, Zähigkeitsänderungen und Verschiebungen im Gehalt an $S_\mu$ behandelt, wie sie beim raschen Erhitzen der Flüssigkeit beobachtet wurden (Abschnitt V).

Die zwei nachfolgenden Versuche sind der Geschwindigkeit der umgekehrten Umwandlung, $S_\mu \rightarrow S_\lambda$, gewidmet. Der Schwefel war in beiden Fällen in drei grossen Reagensröhren enthalten. Nachdem diese einige Zeitlang bei der Anfangstemperatur gelassen worden waren, wurden sie gleichzeitig aus dem Bade entfernt. Nr. 1 wurde sofort zwischen Eisstücken zerbrochen, der Inhalt von Nr. 2 wurde eine Minute lang vor dem Abschrecken, der von Nr. 3 in ähnlicher Weise zwei Minuten lang vor dem Abschrecken mit dem Thermometer gerührt. Die Temperaturen wurden im Augenblick des Abschreckens abgelesen. Die Anfangstemperaturen, je 156·5 und 160°, waren so gewählt, dass sie zwar möglichst dicht beieinander lagen, dass aber doch im einen Versuch (dem ersten) leichtflüssiger Schwefel, im andern zähflüssiger in Frage kam.

| Anfangstemperatur (des Bades) | Zeit in Minuten, in der an der Luft gekühlt wurde | Temperatur vor dem Abschrecken | % $S_\mu$ |
|---|---|---|---|
| 156·5 | 0 | 156·5 | 7·9 |
| | 1 | 135·0 | 7·3 |
| | 2 | 121·5 | 7·1 |
| 160 | 0 | | |
| | 1 | 139 | 6·8 |
| | 2 | 122 | 5·7 |
| | 3 | 112 | 5·4 |

Die Beobachtung, dass sich $S_\mu$ so bei verhältnismässig tiefer Temperatur bei schwefeldioxydhaltigem Schwefel ziemlich langsam in $S_\lambda$ umwandelt, wirft bei richtigem Erwägen einiges Licht auf die Umwandlung, die während der Messung des Gefrierpunktes vor sich geht (Abschnitt III).

Der Gleichgewichtszustand bei Gegenwart von Ammoniak. Da flüssiger Schwefel, durch den bei irgend einer Temperatur Ammoniak geleitet worden ist, beim Abschrecken keinen $S_\mu$ liefert, musste festgestellt werden, ob $S_\mu$ nichtsdestoweniger vor dem Abschrecken vorhanden war, und ob, wenn dies der Fall, der Gleichgewichtsgehalt derselbe ist, wie er bei Gegenwart von Schwefeldioxyd erreicht wird. Mit andern Worten, es war wünschenswert festzustellen, ob Ammoniak ein blosser Katalysator ist und das Gleichgewicht nicht verschiebt, oder ob das Umgekehrte der Fall ist.

In ihrer zweiten Mitteilung zeigten Smith und Holmes, dass die Flüssigkeit, trotz der Gegenwart von Ammoniak, bei der gewöhnlichen Temperatur (160°) braun und zäh wird, und dass die Löslichkeitskurven und Ausdehnungskoeffizienten dieselben waren, mochte Ammoniak vorhanden sein oder nicht. Diese Tatsachen bewiesen, dass Ammoniak die Zusammensetzung der Mischung von $S_\lambda$ und $S_\mu$ beim Gleichgewicht nicht verschiebt. Ein direkter Beweis wurde dann noch folgendermassen erhalten:

Geschmolzener Schwefel wurde 90 Minuten lang bei 140° gehalten und mit Unterbrechungen Ammoniak durchgeleitet. Nach dieser Zeit wurde in einem Fall gepulverte Phosphorsäure, in einem andern konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, die Mischung noch weitere 10 Minuten lang kräftig gerührt und dann abgeschreckt. In beiden Fällen fanden sich 5·8% amorphen Schwefels. Werden Schwefeldioxyd oder eine der oben erwähnten Säuren allein angewandt, so sind 90 Minuten zur Erreichung des Gleichgewichts nötig, und die Menge amorphen Schwefels beträgt 5·6%. Die zehn Minuten, in denen im ersten Fall die

Säuren einwirkten, wären für sich nicht ausreichend gewesen, um die tatsächlich gefundene Menge zu erzielen. Hieraus folgt, dass $S_\mu$ sich vor der Zugabe der Säuren und bei Gegenwart von Ammoniak gebildet hatte. Die Säuren dienten nur dazu, den umgekehrten Vorgang zu hemmen und die Isolierung des $S_\mu$ durch Abschrecken zu ermöglichen. Ferner waren innerhalb der Fehlergrenze der Methode die Mengenverhältnisse beim Gleichgewicht dieselben. Die Versuche des folgenden Abschnitts führen zum gleichen Ergebnis.

Einfluss des Ammoniaks auf die Umwandlungsgeschwindigkeit $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$. Schwefelproben wurden in vier grossen Reagensröhren bei 122° geschmolzen; die eine wurde dann drei Minuten lang mit trockenem Ammoniak, die drei andern ebenso lange mit trockenem Schwefeldioxyd behandelt. Die Badtemperatur wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 2° pro Minute auf 155° erhöht, wo sie konstant gehalten wurde. Darauf wurde sofort drei Minuten lang Schwefeldioxyd durch die erste Probe geleitet, um das Ammoniak zu verdrängen und als hemmendes Moment das Abschrecken vorzubereiten; dann wurde das erste und zweite Rohr in Eis getaucht. Das dritte und vierte wurde eine, bzw. zwei Stunden auf 155° gehalten und dann in der gleichen Weise abgeschreckt.

| Nummer des Rohres | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| % $S_\mu$ | 7·4 | 5·7 | 6·8 | 7·2 |

Wir können hieraus schliessen, dass der Schwefel bei Gegenwart von Ammoniak in 15 Minuten denselben Gleichgewichtszustand erreicht, den er bei Gegenwart von Schwefeldioxyd in zwei Stunden erreicht

Drei Schwefelproben wurden mit der kleinstmöglichen Überhitzung, d. h. bei 121°, geschmolzen. Die erste wurde drei Minuten lang mit Ammoniak und dann ebenso lange mit Schwefeldioxyd behandelt; die andern beiden wurden sechs Minuten lang nur mit Schwefeldioxyd behandelt. Nr. 1 und 2 wurden sofort, Nr. 3 nach einer Stunde abgeschreckt.

| Nummer des Rohres | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| % $S_\mu$ | 3·8 | 0·08 | 2·2 |

Diese Zahlen lehren, wie enorm die Geschwindigkeit bei Gegenwart von Ammoniak (Rohr 1) ist, verglichen mit der, die bei gleichlanger Einwirkung von Schwefeldioxyd (Rohr 2) vorhanden ist. Sie zeigen ferner, wie klein die unter gewöhnlichen Umständen gleich nach dem Schmelzen vorhandene $S_\mu$-Menge ist. Die im ersten Rohr vorhandene Menge, 3·8 % ist der Gleichgewichtsgehalt für 121°.

Es wurde kein Versuch angestellt, die wahre Umwandlungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Ammoniak zu messen. Dass sie gross ist, lehrt der Augenschein. Später zu erwähnende Versuche zeigen aber, dass selbst mit Ammoniak die Umwandlung keineswegs momentan erfolgt (Abschnitt V).

Die eben beschriebenen Ergebnisse führen auch zu einer Arbeitsmethode, um bei irgend einer Temperatur den Gleichgewichtsgehalt an $S_\mu$ rasch erreichen und genau feststellen zu können: man leitet unter den gewünschten Bedingungen Ammoniak durch den Schwefel, um schnell zum Gleichgewicht zu gelangen, führt dann Schwefeldioxyd als hemmenden Katalysator ein und hindert so eine Rückumwandlung während des Abschreckens.

## II. Einfluss des Jods als zweiter Komponente auf den Gleichgewichtszustand.

In der dritten Mitteilung[1]) sind die Prozente an amorphem Schwefel angegeben, wie man sie beim Abschrecken von verschiedenen Temperaturen aus bei Schwefelproben findet, die Jod (100 : 2) enthalten. Der Gehalt an amorphem Schwefel bewegte sich von 4 % bei 110° bis zu 62·7 % bei 448° und war um 3 bis etwa 30 % grösser, wie er sonst bei den entsprechenden Temperaturen bei Gegenwart von Schwefeldioxyd war. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens wurde in der genannten Abhandlung zwar nicht festgestellt, doch wurde dort bündig bewiesen, dass die betreffende Wirkung nicht der Bildung und nachfolgenden Hydrolyse eines Schwefeljodids zuzuschreiben ist.

Offenbar kann Jod in mindestens dreierlei Weisen diesen Einfluss ausüben: 1. es kann ein blosser Katalysator sein, aber die Rückumwandlung noch wirksamer als Schwefeldioxyd verhindern und so die Unterkühlung einer noch grössern Menge des tatsächlich vorhandenen $S_\mu$ ermöglichen; oder 2. es mag die Ausbeute an $S_\mu$ dadurch erhöhen, dass es in irgend einer Weise auf die abgeschreckte Masse während des Erhärtungsvorganges einwirkt; oder 3. es kann als zweite Komponente auftreten und eine wahre Gleichgewichtsverschiebung in dem Sinne hervorbringen, dass ein grösserer Gehalt an $S_\mu$ bei einer gegebenen Temperatur gebildet wird.

Gegen die erste Erklärungsweise liessen sich gewichtige Einwände erheben, sie war aber auf Grund der bisherigen Erfahrung nicht absolut auszuschliessen. Da sie aber voraussetzte, dass die Unterkühlung bei

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 278 (1906).

Gegenwart von Schwefeldioxyd allein nicht die volle Ausbeute an vorhandenem $S_\mu$ ergäbe, so macht sie alle Schlüsse zweifelhaft, die eben auf Grund der Annahme einer vollen Ausbeute gezogen worden waren, und ihre endgültige Bestätigung oder Verwerfung war daher von entscheidender Bedeutung.

Wirkt Jod bloss als Katalysator? Falls das Jod deshalb eine grössere Ausbeute an $S_\mu$ ergab, weil es sich während des Abschreckens als besonders wirksamer negativer Katalysator bewährte, so hätte es in sehr ausgesprochenem Masse die Fähigkeit zeigen müssen, die Geschwindigkeit der Umwandlung unter gewöhnlichen Umständen zu verringern. Es war aber beobachtet worden, dass bei seiner Gegenwart verhältnismässig grosse Mengen von $S_\mu$ viel rascher gebildet wurden, als in seiner Abwesenheit; dies deutete an, dass Jod umgekehrt bei fallender Temperatur ein viel weniger wirksamer Katalysator als Schwefeldioxyd sein müsste. Um dies zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt.

Drei Schwefelproben wurden in Reagensrohren auf 156° erhitzt, und Ammoniak durch sie hindurchgeleitet. Darauf wurde Jod — zwei Teile auf hundert Teile Schwefel — zugegeben. Nach 25 Minuten langem Erhitzen auf 156° wurden die Proben aus dem Bade entfernt und in Abständen von je 0, 1 und 2 Minuten abgeschreckt, wobei die Temperatur vor dem Abschrecken in jedem Falle abgelesen wurde.

| Anfangstemperatur | Zeit in Minuten, in der an der Luft gekühlt wurde | Temperatur vor dem Abschrecken | % $S_\mu$ |
|---|---|---|---|
| | 0 | 156 | 18·0 [1] |
| 156 | 1 | 135 | 9·51 |
| | 2 | 126 | 4·74 |

Der Rückgang im $S_\mu$-Gehalt ist, wie man sieht, weit stärker, als wie er früher mit schwefeldioxydhaltigem Schwefel beobachtet worden war (Abschnitt I), wo der Gehalt in der gleichen Zeit nur von 7·9 bis 7·1% fiel. Dies Ergebnis beweist, dass Jod tatsächlich ein weit weniger wirksamer Katalysator als Schwefeldioxyd ist und, soweit sein katalytischer Einfluss auf die geschmolzene Masse in Frage kommt, eher kleinere als grössere Ausbeuten an amorphem Schwefel liefern müsste.

Wirkt das Jod während des Erhärtungsvorgangs auf die abgeschreckte Masse ein, oder verschiebt es das Gleichgewicht in der Flüssigkeit? Ein in der dritten Abhandlung (Seite 282)

[1] Interpoliert aus der in der dritten Mitteilung (S. 279) angegebenen Gleichgewichtskurve.

mitgeteilter Versuch hatte ergeben, dass Jod imstande war, eine andauernde, wenn auch geringe Zunahme in der Ausbeute an amorphem Schwefel zu bewirken, während der Zeit, die bis zur Extraktion mit Schwefelkohlenstoff verstrich. Es schien daher möglich zu sein, dass es in der ersten Periode des Erhärtungsvorgangs einen noch ausgesprochenern Einfluss der gleichen Art ausüben möchte. Um diese Annahme zu prüfen, wurden eine Reihe Versuche angestellt.

Zur Ausführung dieser Prüfung wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, die in der ersten Mitteilung, soweit sich übersehen lässt, endgültig festgestellt worden war, dass nämlich die Erniedrigung des Gefrierpunkts unter 119·25° dem Gehalt an $S_\mu$ quantitativ proportional ist, der in der gefrierenden Flüssigkeit gelöst ist. In den ursprünglichen Versuchen war das natürlich vorhandene Schwefeldioxyd der hemmende Katalysator und gestattete die Unterkühlung und somit die Messung des $S_\mu$. Falls jetzt das Jod den $S_\mu$-Gehalt in der flüssigen Phase nicht vermehrt, sondern nur auf das abgeschreckte Produkt einwirkt, so müsste ein Jodzusatz zum geschmolzenen Schwefel nach dem Gefrieren und vor dem Abschrecken die schliessliche Isolierung einer grössern Menge amorphen Schwefels veranlassen, als wie sie während der Gefrierpunktsbestimmung vorhanden war; die Menge müsste daher grösser sein, als wie man sie aus dem beobachteten Gefrierpunkt berechnen würde. Dementsprechend wurde gleich nach dem Ablesen der Gefriertemperatur und vor dem Abschrecken feinverteiltes Jod zur Schmelze gegeben; das Mengenverhältnis Jod zu Schwefel war 2 : 100. Das Jod wurde durch kräftiges Rühren zur Aufnahme gebracht und löste sich sofort. Diese Verrichtung verzögerte das Abschrecken nur um wenige Sekunden. Bei der niedrigen Temperatur, bei der der Schwefel gefriert, hatte das Jod keine Zeit, den Gehalt an amorphem Schwefel vor dem Eintritt des Abschreckens nennenswert zu verändern. Dagegen hatte es während der zwei Tage des Erhärtens die gleiche Gelegenheit zum Einwirken wie in irgend einem andern Jodversuch. Die Ergebnisse waren die folgenden:

| Gefrierpunkt | Amorpher Schwefel auf 100 g löslichen Schwefel | | |
|---|---|---|---|
| | Gefunden | Berechnet ohne Jodzusatz | Berechnet mit Jodzusatz |
| 118·815° | 0·26 | 0·32 | 5·1 |
| 117·625° | 1·31 | 1·21 | 5·0 |
| 116·675° | 1·72 | 1·95 | 4·8 |

In der dritten Kolonne sind die Mengen unlöslichen Schwefels angegeben, wie sie aus der in der ersten Mitteilung angeführten Ge-

frierpunktskurve, die hier in Fig. 1 nochmals wiedergegeben ist, interpoliert werden können; sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode mit den gefundenen überein; die neuen Punkte fallen also auf die ursprüngliche Kurve. Zum Vergleich sind in der vierten Kolonne die $S_\mu$-Mengen aufgeführt, die durch Jod gebildet werden, wenn Gleichgewicht beim Gefrierpunkt erreicht worden ist. Es folgt also aus diesen Ergebnissen, dass, um grössere Ausbeuten zu ergeben, das Jod in der Flüssigkeit, während das Gleichgewicht erreicht wird, anwesend sein muss, und dass dieser Fremdstoff unter Verschiebung des Gleichgewichts und nicht bloss durch Vermehrung der Ausbeute in der abgeschreckten Masse wirksam ist.

Die Veröffentlichung einiger anderer Zahlen, die das System Schwefel—Jod betreffen, mag bis zur Vollendung einer im Gang befindlichen, ausführlichern Untersuchung unterbleiben, da die Beobachtungen zum Gegenstand dieser Abhandlung in keiner Beziehung stehen.

Die hier beschriebenen Jodversuche verscheuchen endgültig jeden durch frühere Experimente veranlassten Zweifel, ob die durch Unterkühlen bei Gegenwart von Schwefeldioxyd allein erhaltenen kleinern Mengen wirklich das gesamte, vorhandene $S_\mu$ darstellen. Sie lehren, dass das Jod die Isolierung von mehr $S_\mu$ verursacht, weil es mehr erzeugt, nicht weil es wirksamer als hemmender Katalysator ist. Sie beseitigen somit jeden Verdacht, dass die Unterkühlung bei Gegenwart von Schwefeldioxyd allein nicht die volle Ausbeute an $S_\mu$ ergab, und rechtfertigen so die Verwendung einer derartigen Unterkühlung in den Versuchen des Abschnitts IV.

## III. Der Gefrierpunkt und seine Erniedrigung durch $S_\mu$. Das Schwefeldiagramm.

Gernez[1]) war der erste, der klar darauf hinwies, dass Schwefel immer etwas unterhalb des Schmelzpunktes von monoklinem Schwefel gefriert, und dass der Gefrierpunkt von der Temperatur abhängt, bis zu der die Schmelze vorher erhitzt worden war. Er liegt am höchsten bei einem Schwefel, der bei der niedrigst möglichen Temperatur geschmolzen worden ist; ein bei 121° geschmolzener erstarrt bei 117·4°; ein auf 144° erhitzter, erstarrt bei 113·4°; hält man Schwefel 5 Minuten lang auf 170°, wo er sehr zäh ist und nach Berthelot die grösste Menge unlöslichen Schwefels enthält, so erstarrt er bei 112·4°. Von 112·4° steigt die Temperatur der erstarrenden Schmelze rasch auf

[1]) Journ. de Phys. (1) 5, 212 (1876).

114·4°, einer Temperatur, bei der Schwefel, der auf irgend eine zwischen 200 und 447° liegende Temperatur erhitzt worden ist, schliesslich erstarren wird. Gernez fügt hinzu, dass „dieser Wert dicht bei dem Schmelzpunkt des unlöslichen Schwefels liegt, nämlich 114·3°“.

Diese letzte Angabe beruhte auf der Beobachtung, dass unlöslicher Schwefel, nachdem er auf verschiedene zwischen 121 und 448° liegende Temperaturen erhitzt worden ist, immer innerhalb eines Zehntelgrades bei 114·3° erstarrt. Gernez betrachtete offenbar die Gleichheit dieser beiden Temperaturpunkte als ein bemerkenswertes Zusammentreffen. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung von Smith und Holmes, welche teilweise theoretisch von Duhem und von Bancroft vorweg genommen worden waren, haben nun bündig gezeigt, dass, falls Gleichgewicht vorliegt, der geschmolzene Schwefel sich bei einer gegebenen Temperatur in demselben Zustand befindet, mag er durch Schmelzen von löslichem oder unlöslichem Schwefel erhalten worden sein. Diese Erstarrungspunkte hätten also, wie es ja auch beinahe der Fall war, identisch sein müssen.

Da die Gesetze der Erniedrigung des Gefrierpunkts durch gelöste Stoffe zurzeit von Gernez' Arbeit unbekannt waren, so blieb das Verhalten des Schwefels eine Zeitlang ohne Erklärung. Duhem[1]) entwickelte schliesslich auf Grund von Gernez' Gefrierpunktsbeobachtungen und dessen Untersuchung der Kristallisationsgeschwindigkeit des Schwefels eine Erklärung, nach der der Gefrierpunkt erniedrigt und die Kristallisationsgeschwindigkeit durch den gelösten amorphen Schwefel verlangsamt werden sollte. Duhems allgemeine Behandlung wirft viel Licht auf die Frage, wenn er auch bei der fehlerhaften experimentellen Grundlage in den Einzelheiten zu Irrtümern verleitet wurde. So bezieht er sich bei der Erklärung der niedrigsten Gefriertemperatur von 112·4°, wie sie beim Erhitzen von Schwefel auf 170° beobachtet wird, auf die Annahme Berthelots, nach der bei 170° die maximale Menge an unlöslichem Schwefel vorhanden ist. Dass dies nicht die richtige Erklärung sein kann, erhellt aus der Betrachtung der von Smith und Holmes beobachteten Tatsachen. Diese fanden ja in ihrer ersten Mitteilung, dass einem Gefrierpunkt von 112·45° ein Gehalt von 5·3% $S_\mu$ entspricht. In ihrer dritten Abhandlung zeigten sie, dass bei 170° nach Erreichen des Gleichgewichts 18·7% $S_\mu$ anwesend sind, während bei 448° die $S_\mu$-Menge mindestens auf 34·1% gestiegen ist. Könnte man diesen letztern Gehalt während des Abkühlungs- und Gefrierpro-

[1]) „Die dauernde Änderungen und die Thermodynamik. II.“: Diese Zeitschr. **23**, 193 (1897).

zesses unverändert erhalten, so würde er den Gefrierpunkt um 75° erniedrigen. Duhem war aber im Recht mit der Annahme, dass das Verhältniss von löslichem zu unlöslichem Schwefel bei jeder Temperatur eindeutig bestimmt ist. Er nennt dies Verhältnis beim Gleichgewicht den „natürlichen Zustand" bei der gegebenen Temperatur.

Eine grosse Anzahl von Gefrierpunktsbeobachtungen wurde von Schaum[1]) ausgeführt, aber seine nach dieser Richtung gehende Untersuchung fügte dem bisher Bekannten nur wenig Neues hinzu. Die Menge unlöslichen Schwefels, die den beobachteten Gefrierpunkt bedingt, war in allen Fällen unbekannt. Schaum beobachtete einen tiefern Gefrierpunkt als Gernez' niedrigsten, nämlich 110·6°. Indem er gleichfalls annahm, dass Gernez' kleinster Wert 112·4° der maximalen Menge unlöslichen Schwefels entspräche — eine Annahme, deren Unrichtigkeit oben gezeigt wurde —, suchte er die abnorme Erniedrigung durch eine weitere Vermehrung der Zahl gelöster Moleküle zu erklären, die durch eine fortschreitende Dissociation des unlöslichen Schwefels verursacht sein sollte. Diese Annahme ist unnötig, da, wie oben gezeigt wurde, unter gewissen Bedingungen genug gewöhnlicher, unlöslicher Schwefel in der Flüssigkeit vorhanden ist, um den Gefrierpunkt selbst um 75° zu erniedrigen.

Smith und Holmes haben in der ersten Mitteilung dieser Folge Gefrierpunktsbeobachtungen beschrieben, bei denen gleichzeitig zum ersten Male Messungen des Gehalts an unlöslichem Schwefel ausgeführt wurden. Die Gefrierpunkte (Fig. 1) erstreckten sich von 118·3° bei 0·7% unlöslichem Schwefel bis zu 112·45° bei 5·3% desselben. Durch Extrapolation wurde 119·25° als Gefrierpunkt für 0% unlöslichen Schwefels gefunden, und die Erniedrigungen unter diese Temperatur erwiesen sich als streng proportional den vorhandenen Mengen unlöslichen Schwefels.

Neue Gefrierpunktsbeobachtungen. In den eben erwähnten Beobachtungen enthielt der Schwefel seine natürliche Menge hemmender Substanz, nämlich Schwefeldioxyd. Der Schwefel wurde rasch so weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wie es erforderlich war, um angenähert den gewünschten Gehalt an $S_\mu$ zu erhalten. Er wurde dann aus dem Bade oder von der Flamme entfernt und schnell bis zu einer dicht am Gefrierpunkt liegenden Temperatur abgekühlt; die Gefrierpunktsbestimmung wurde dann gleich in einem Beckmannschen Apparat ausgeführt.

---

[1]) Lieb. Ann. **308**, 25 (1899).

Die nachfolgenden typischen Gefrierpunkte sind aus etwa vierzig neuen Beobachtungen ausgewählt worden, in denen die Behandlungsweise vor dem Erstarren sich von der eben erwähnten in der Weise unterschied, wie es unter der Kolonne „Bemerkungen" beschrieben ist. Von diesen fünf Versuchen wurden mehrere einige Male mit genau dem gleichen Ergebnis wiederholt.

| Nr. des Versuchs | Gefrierpunkt | Teile $S_\mu$ auf 100 Teile $S_{rh}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| 1 | 114·5° | 0·0 | $NH_3$ bei 448° 15 Minuten lang |
| 2 | 114·4 | 0·0 | $NH_3$, $S$ 10 Minuten lang gekocht |
| 3 | 114·5 | 1·5 | $CO_2$ bei 448° drei Stunden lang |
| 4 | 113·74 | 0·9 | Destill. $S$ bei 160° drei Stunden lang |
| 5 | 119·1 | Spur | bei 125° geschmolzen und rasch gekühlt |

Mit Ausnahme der durch Nr. 5 gekennzeichneten Fälle, liegt keiner dieser Gefrierpunkte auf der Kurve (Fig. 1). Vor der Beendigung der im Abschnitt I beschriebenen Versuche blieben sie mehr oder minder unerklärlich.

Versuch Nr. 1. So hätte man in einer Reihe von Versuchen, von denen Nr. 1 ein Beispiel ist, erwarten müssen, dass ein Schwefel, der beim Abschrecken kein $S_\mu$ ergab, bei 119·25° erstarren sollte. Es zeigte sich aber, dass, solange die Temperatur über 115° gehalten wurde, kein Rühren und kein Impfen imstande war, den Schwefel zum Gefrieren zu bringen. Von dem Standpunkte aus aber betrachtet, den die Untersuchung des Katalysatoreneinflusses (Abschnitt I) gewährte, war es klar, dass bei Gegenwart des Ammoniaks, der vor dem Erstarren durch den Schwefel geleitet worden war, die gewöhnliche $S_\mu$-Menge vorhanden war, die der Temperatur entsprach (3·7% bei 114·5° [1]), und dass deshalb ein Erstarren oberhalb dieser Temperatur unmöglich war. Die anscheinende Abwesenheit von $S_\mu$ war also darauf zurückzuführen, dass sich $S_\mu$ bei Abwesenheit von Schwefeldioxyd während des nachfolgenden Abschreckens rasch in $S_\lambda$ verwandelt.

Versuch Nr. 2. Das Ergebnis von Nr. 2, wo der Schwefel kräftig gekocht worden war, statt dass er einfach in einem Bad von sieden-

[1]) Durch Interpolation in Fig. 1 festgestellt.

dem Schwefel auf 448° erhitzt wurde, erklärt sich in der gleichen Weise.

Andere Versuche, bei denen die Überhitzung bei einer Temperatur zwischen 120° und dem Siedepunkt ausgeführt wurde, ergaben genau den gleichen Erstarrungspunkt (nämlich 114·4—114·5°) und kein $S_\mu$, sobald nur Ammoniak durch die Schmelze geleitet worden war. Dies Ergebnis war nicht bloss unabhängig von der Überhitzungstemperatur, sondern auch von der Überhitzungsdauer und der Abkühlungsgeschwindigkeit bis zum Erstarrungspunkt. Bei Abwesenheit von Schwefeldioxyd oder irgend einem andern hemmenden Katalysator wird der Gleichgewichtszustand durch die Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ in wenigen Augenblicken erreicht, und der Gefrierpunkt wird durch den $S_\mu$-Gehalt bestimmt, der bei der Gefriertemperatur im Gleichgewicht vorhanden ist. Alle andern Gefrierpunkte stellen labile Zustände dar, die durch den hemmenden Katalysator in einem nahezu statischen Zustand erhalten werden.

Gernez' Beobachtung, dass der schliessliche Gefrierpunkt bei 114·4° liegt, erklärt sich jetzt leicht. Da er den Schwefel immer längere Zeit erhitzte, verjagte er das meiste Schwefeldioxyd, die Rückumwandlungsgeschwindigkeit des $S_\mu$ wurde daher sehr gross, und dies führte zum selben Endergebnis, das bei Gegenwart von Ammoniak noch leichter beobachtet werden kann. Dass Schwefel durch andauerndes Erhitzen den hemmenden Katalysator verliert, und dass in solchem Schwefel $S_\mu$ sich so schnell rückwandelt, dass beim Abschrecken kein amorpher Schwefel übrig bleibt, haben Smith und Holmes[1]) schon gezeigt.

Versuch Nr. 3 (oben) lehrt den Einfluss einer Behandlungsweise, bei der Kohlensäure zur Entfernung des Katalysators verwandt wurde. Hier entsprach die Erniedrigung einem Gehalt von etwa 3·7% $S_\mu$; da aber die gesamte, sonst vorhandene Schwefeldioxydmenge nicht anwesend war, konnten durch Abschrecken nur 1·5% isoliert werden.

Versuch Nr. 4. In Versuch Nr. 4 war der hemmende Katalysator teilweise durch dreistündiges Erhitzen auf 160° entfernt worden. Obwohl der Gefrierpunkt 113·74° durch etwa 4·2% $S_\mu$ bedingt ist (durch Interpolation bestimmt), überlebten nur 0·9% das Abschrecken. Hier war es wieder wegen der teilweisen Entfernung des hemmenden Katalysators unmöglich, unmittelbar den $S_\mu$-Gehalt zu bestimmen, der dem Gefrierpunkt entspricht. Dies ist ein Beispiel für viele Gefrierpunkte, bei denen zwar genug vom hemmenden Katalysator vorhanden

---

[1]) Diese Zeitschr. 54, 269 (1906).

war, um das hinreichend rasche Erreichen des richtigen Gleichgewichts mit dem ihm entsprechenden Gefrierpunkt von 114·5° zu verhindern, aber nicht genug, um die Unterkühlung des gesamten vorhandenen $S_\mu$ zu bewirken.

Versuch Nr. 5. Dieser Versuch ist ein Beispiel für den Fall, bei dem zwar die Gesamtmenge des hemmenden Katalysators anwesend ist, das Schmelzen, Kühlen und Gefrieren aber bei so tiefer Temperatur und so schnell vorgenommen wird, dass $S_\mu$ kaum Gelegenheit hat, sich zu bilden. In einem ähnlichen Versuch bei Gegenwart von Ammoniak ergab sich ein Gefrierpunkt von 114·5°, ohne dass amorpher Schwefel isoliert werden konnte. Es hatte also das Ammoniak die vollen 3·7% $S_\mu$ erzeugt, während in seiner Abwesenheit die in der gleichen Zeitspanne gebildete Menge wegen ihrer Kleinheit nicht festgestellt werden konnte.

Graphische Darstellung der Ergebnisse. Das Verhalten dynamischer Isomerer ist von Bancroft in drei, unter dem Titel: „The Equilibria of Stereoisomers“[1]) veröffentlichten Mitteilungen in einer bequemen, graphischen Gestalt dargestellt worden. Er betrachtet einige organische Verbindungen, die dem Schwefel darin ähneln, dass sie bei Temperaturen erstarren, die unter ihren Schmelzpunkten liegen. Stoffe, die diese Erscheinung zeigen, können in zwei festen Formen existieren, die gewöhnlich verschiedene Schmelzpunkte haben, stets aber flüssige Systeme derselben Zusammensetzung geben, in denen die flüssigen Formen beider Isomerer im Gleichgewicht vorhanden sind. Benzaldoxim[2]) ist ein solcher Stoff. Bancroft entwirft auch versuchsweise ein Diagramm für den Schwefel. Da das, was bisher im Verhalten des Schwefels unverständlich war, durch die oben beschriebenen Versuche aufgeklärt worden ist, kann jetzt die richtige Gestalt des Diagramms (Fig. 2) gezeichnet werden.

In Fig. 2 sind die am Schwefel bis 180° beobachteten Resultate graphisch dargestellt. Die Konzentrationen von $S_\lambda$ und $S_\mu$ sind auf der horizontalen Achse, die Temperaturen auf der vertikalen Achse aufgetragen. $A$ ist der Schmelzpunkt von reinem $S_\lambda$ (119·25°). Die fallende, stetige Linie, die sich über $D$ hinaus erstreckt, gibt die Gefrierpunkte bei zunehmendem $S_\mu$-Gehalt an. $B$ ist der unbekannte Gefrierpunkt von reinem $S_\mu$. $BC$ würde die Linie der Gefrierpunkte von $S_\mu$ sein, die durch den Zusatz von $S_\lambda$ erniedrigt worden sind. Derartige Punkte sind aber nicht beobachtet worden. $C$ ist der eutek-

[1]) Journ. Phys. Chem. **2**, 148. 245 (1898); **3**, 144 (1899).

[2]) Cameron, Journ. Phys. Chem. **2**, 409 (1898).

tische Punkt, dessen Lage gleichfalls unbekannt ist. Die Linie *AC* ist bis etwa 112·45° (bei 5·3% $S_\mu$) verfolgt worden. Dies ist der niedrigste Gefrierpunkt, für den der entsprechende $S_\mu$-Gehalt durch Abschrecken festgestellt werden konnte. Ob die Schwierigkeit, Punkte unterhalb 112·45° zu beobachten, lediglich darauf beruht, dass ein noch wirksamerer hemmender Katalysator fehlt, und sie daher vielleicht bei weiterm Arbeiten beseitigt wird, oder ob sie auf den Umstand zurückzuführen ist, dass 112·45° selbst der eutektische und deshalb der niedrigst mögliche Punkt ist, lässt sich zurzeit nicht entscheiden. *DG* zeigt den Gehalt der flüssigen Phase an $S_\lambda$ und $S_\mu$ bei verschiedenen Temperaturen. *D* ist der schliessliche Gefrierpunkt von 114·5°, der auftritt, wenn das System sich im Augenblick des Gefrierens im Gleichgewicht befindet; er entspricht einem $S_\mu$-Gehalt von 3·7% und wird durch die Gegenwart von Ammoniak erhalten. Bancroft nennt einen solchen Punkt den „natürlichen Gefrierpunkt". Es ist dies ein dreifacher Punkt, bei dem ein flüssiges Gemisch von $S_\lambda$ und $S_\mu$, fester monokliner Schwefel und Dampf sich im Gleichgewicht befinden. Die Kurve *DG* reicht von 114·5 bis 448°, dem Siedepunkt; es ist aber nur der bis 180° sich erstreckende Teil in der Fig. 2 wiedergegeben worden. Die entsprechenden $S_\mu$-Konzentrationen gehen von 3·7% (bei *D*) bis zu 34·1% beim Siedepunkt; sie nehmen ständig, aber nicht gleichmässig mit steigender Temperatur zu. Die Gestalt dieser Kurve wird im nächsten Abschnitt erörtert werden.

## IV. Neue Messungen des Gleichgewichtsgehaltes an $S_\mu$ bei 160°.

Die Frage nach dem möglichen Umwandlungspunkt bei 160°. In der dritten Abhandlung (Seite 267—279, Paragraph 2—4) sind die Gleichgewichtsgehalte an $S_\mu$ bei verschiedenen Temperaturen von 130 bis 448° mitgeteilt. Der natürlich vorhandene hemmende Katalysator (Schwefeldioxyd) ermöglichte die Unterkühlung des $S_\mu$ durch Abschrecken, nachdem das Gleichgewicht bei jeder Temperatur erreicht worden war. Die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung (Abschnitt I und II) lehren, dass die Verwendung des hemmenden Katalysators einwandfrei ist, und bestätigt somit die allgemeine Gestalt der Kurve (Seite 279). Die Messungen zwischen 130 und 180° wurden aber nur in Abständen von je 10° ausgeführt. Als später, wie in der zweiten Mitteilung gezeigt wurde, Tatsachen sich fanden, die auf die Existenz eines Umwandlungspunktes bei 160° hinwiesen, da erschien eine genauere Untersuchung des um 160° liegenden Temperaturbereichs erwünscht zu sein.

In der zweiten Mitteilung (Seite 613) war gefunden worden, dass die zwei Formen des flüssigen Schwefels in Triphenylmethan und andern Lösungsmitteln verschiedene Löslichkeitskurven haben. Diese Kurven aber schnitten oder trafen sich nicht, und die Stoffe waren im Falle des Triphenylmethans z. B. im ganzen Bereich von 147 bis 198° in allen Verhältnissen mischbar. Dies Ergebnis beweist also nur, dass überhaupt zwei verschiedene Flüssigkeiten vorhanden sind. Die in derselben Arbeit mitgeteilten dilatometrischen Beobachtungen anderseits zeigten ein ausgesprochenes Dilatationsminimum bei 160° und, obwohl

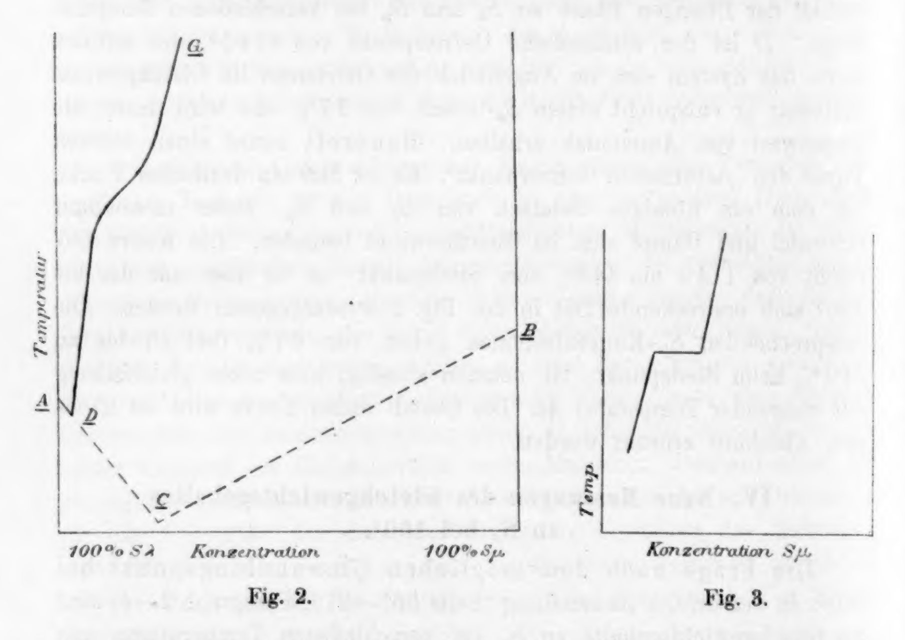



Fig. 2. Fig. 3.

dies kein Beweis dafür ist, dass überhaupt ein Umwandlungspunkt mit Abtrennung einer neuen, mehr $S_\mu$ enthaltenden Phase bei 160° vorhanden ist, lehrt er doch, dass, falls solch eine Trennung in zwei Phasen überhaupt auftritt, sie bei 160° [1]) liegen muss. Der Umstand, dass die plötzliche Erhöhung der Zähigkeit (Seite 608) und die deutliche Wärmebindung (Seite 611) bei oder dicht oberhalb 160° eintreten, schien die Annahme zu bekräftigen, dass eine solche Bildung einer neuen Phase

[1]) Es ergab sich sogar, dass der Punkt kleinster Dilatation durch aufgelöstes Triphenylmethan verschoben wurde, und zwar, gerade wie es bei einem Umwandlungspunkt hätte der Fall sein müssen, um einen Betrag, der der Menge aufgelösten Stoffes proportional war (S. 622).

vorlag. Schliesslich stimmt mit dieser Anschauung noch die Tatsache (Seite 624) überein, dass Schwefel, den man über 160° erhitzt hat und dann abkühlen lässt, beim Abkühlen in zwei flüssige Phasen sich trennt (einer hellgelben, beweglichen und einer dunkelbraunen, zähen). Obwohl starke Wahrscheinlichkeitsgründe für die Annahme eines Umwandlungspunktes sprechen, so ist doch dieser Schluss notwendig so lange hypothetisch, bis die Abtrennung einer neuen Phase auch bei steigender Temperatur sicher festgestellt wird. Dies konnte, falls es überhaupt möglich war, am leichtesten dadurch geschehen, dass man den $S_\mu$-Gehalt in kleinen Temperaturabständen zwischen 155 und 165° bestimmte. Falls sich eine neue Phase mit vermehrtem $S_\mu$-Gehalt gerade oberhalb 160° bilden sollte, so wird sich dies dadurch äussern, dass bei irgend einer Temperatur eine plötzliche, starke Zunahme des $S_\mu$-Gehalts auftreten müsste, ohne entsprechend grosse (theoretisch, ohne irgend eine) Änderung der Temperatur. Mit andern Worten: die Kurve der $S_\mu$-Konzentrationen müsste einen horizontalen, der Konzentrationsachse parallelen Teil enthalten (Fig. 3).

Wenn eine nennenswerte Rückumwandlung des $S_\mu$ während des Abschreckens einträte, so würde dies natürlich den horizontalen Teil verwischen. Die Untersuchung wurde daher so lange unterbrochen, bis man gezeigt hatte, wie es in dieser Abhandlung (Abschnitt I. und II.) erschöpfend geschehen ist, dass man die volle $S_\mu$-Menge erzeugen, sie ohne Verlust unterkühlen und die Rückumwandlung derselben verhindern kann. Jetzt müsste man daher mit Sicherheit einen derartigen horizontalen Teil erkennen können, vorausgesetzt, dass seine Länge den Wert von etwa 2% $S_\mu$ übersteigt. Dass aber, falls eine Umwandlung vorlag, die plötzliche Konzentrationsänderung 2% weit übersteigen würde, war sehr wahrscheinlich. Es wurden also nun Messungen des $S_\mu$-Gehalts mit der veränderten Methode in Temperaturabständen von je 1° angestellt, in der Hoffnung so zuverlässig zu erfahren, ob eine Umwandlung wirklich stattfindet.

In diesen Versuchen wurde der Schwefel auf die gewünschte Temperatur ($\pm 0{\cdot}1°$) in einem Bade erhitzt, das unter vermindertem Druck kochendes $\alpha$-Dichlorhydrin enthielt. Erst wurde Ammoniak 15 Minuten lang durch die Schmelze geleitet, um eine rasche Einstellung des Gleichgewichts zwischen $S_\lambda$ und $S_\mu$ zu erzielen, darauf liess man weitere 30 Minuten lang Schwefeldioxyd einwirken, um das Ammoniak zu verdrängen und den negativen Katalysator einzuführen. Dann wurde die Schmelze abgeschreckt, erhärten gelassen und in der gewöhnlichen Weise extrahiert. Die Temperaturen und $S_\mu$-Gehalte waren die folgenden:

| Temp. | % $S_\mu$ | Temp. | % $S_\mu$ |
|---|---|---|---|
| 155·0 | 7·7 | 160·5 | 11·8 |
| 156·5 | 8·0 | 161·0 | 12·5 |
| 157·0 | 8·2 | 162·0 | 13·1 |
| 158·5 | 9·3 | 163·0 | 13·9 |
| 159·25 | 10·4 | 165·0 | 15·5 |
| 160·0 | 11·5 | | |

Die $S_\mu$-Mengen wachsen also stetig, und es liegt keine Andeutung dafür vor, dass bei irgend einer in der Nähe von 160° liegenden Temperatur eine plötzliche Zunahme des $S_\mu$-Gehalts auftritt, wie sie eine Umwandlung begleiten müsste.

In Fig. 3 sind die obigen Ergebnisse graphisch dargestellt, vermehrt um Zahlen für Temperaturen oberhalb und unterhalb des hier untersuchten Trajektes, die der Arbeit von Smith und Holmes entnommen sind. Die Gefrierpunktslinie beginnt bei 119·25° und die Kurve für das Gleichgewicht in der Flüssigkeit bei 114·5° — dem „natürlichen Gefrierpunkt" mit 3·7 % $S_\mu$. Die Kurve ist bis 158° fast eine Gerade. Ihre Neigung zeigt, dass die Zunahme an $S_\mu$ nur 0·12% pro Grad beträgt. Oberhalb 158° wird die Zunahme plötzlich 1% pro Grad. Man sieht aber, dass kein Teil der Kurve zwischen 155 und 165° der Konzentrationsachse parallel ist, so dass keine neue Phase mit anderer Konzentration sich zwischen diesen Temperaturen bildet[1]).

## V.

## Die Erklärung der Wärmetönung und der Zähigkeitsänderungen, die beim raschen Erhitzen des Schwefels auftreten.

Mit Rücksicht auf das vorangehende Ergebnis war es notwendig, die plötzliche Wärmebindung zu erklären, die etwas oberhalb 160° auftritt, wenn flüssiger Schwefel mit mässiger Geschwindigkeit erhitzt wird. Gleichzeitig mit dem thermischen Effekt tritt die ausgesprochen erhöhte Zähigkeit und tiefbraune Verfärbung ein. Die naheliegende Auslegung hiervon, wie sie in der zweiten Mitteilung gegeben wurde, war die, dass die Erscheinung einem Schmelzvorgang ähnele und auf die Bildung einer neuen Phase hinweise. Die Untersuchung der Wirkung

---

[1]) Mit Rücksicht auf dies Ergebnis kann mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Ursache geschlossen werden, weshalb der Punkt geringster Dilatation durch gelöstes Triphenylmethan verschoben wird (zweite Mitteilung S. 622). Wahrscheinlich ähnelt letzteres dem Jod und verschiebt auch das Gleichgewicht. Wenn das der Fall ist, so wird es voraussichtlich den $S_\mu$-Gehalt verringern und dadurch den Punkt geringster Dilatation erhöhen.

von Katalysatoren, die die Erreichung des Gleichgewichts aufhielten — Abschnitt I. enthält die Versuchsergebnisse —, gab den Schlüssel zu der richtigen Erklärung. Es wurde eine sehr grosse Anzahl von Versuchen angestellt: lange Versuchsreihen, in denen die Temperatur alle Minuten oder öfter abgelesen wurde, sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur, Versuche, bei denen die Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten verschieden waren, solche, bei denen der Einfluss von Rühren oder Nichtrühren verglichen wurde, und bei denen noch andere Bedingungen geändert wurden. Wir beschränken uns hier darauf[1]), die Ergebnisse anzuführen; nur einige wenige Beobachtungstatsachen werden als Beispiele zugefügt.

Die Wärmetönung bei gewöhnlichem Schwefel. Wenn gewöhnlicher Schwefel mit seinem natürlichen Gehalt an hemmendem Katalysator nach dem Schmelzen mit einer Zunahme von 2° pro Minute unter ständigem Rühren erhitzt wird, tritt der Wärmeeffekt gleichzeitig mit der Zähigkeitszunahme gewöhnlich bei 167° auf, wenn auch Abweichungen um mehrere Grade bei demselben Schwefel beobachtet wurden. Bei dieser Temperatur bleibt der Thermometerfaden, statt in der nächsten Minute um 2° zu steigen, stehen und sinkt um 1 oder sogar 2° vor dem erneuten Ansteigen. Wurde der Schwefel rasch bei einer höhern Temperatur (136°) geschmolzen und mit einer Geschwindigkeit von 4° pro Minute erhitzt, so trat die Wärmebindung erst bei 177·5°[2]) auf. Die Temperatur fiel in der nächsten Minute auf 175°: ein Sinken um 2·5° statt eines Steigens um 4°. Die Erscheinungen änderten sich nicht, wenn Schwefeldioxyd während des Versuchs durch den Schwefel geleitet wurde. Wurde der Schwefel viel langsamer erhitzt, so verschwand die Wärmetönung, und die Zähigkeitszunahme äusserte sich allmählich von 159° ab. Nun beträgt der $S_\mu$-Gehalt bei 160°, wenn der Schwefel zähe, und das Gleichgewicht bei dieser Temperatur erreicht ist, 10·7 %. Wenn aber die Erhitzungsgeschwindigkeit den hohen Wert von 2° pro Minute erlangt, bleibt der wahre $S_\mu$-Gehalt hinter dem Gleichgewichtsgehalt zurück, und die Menge, die notwendig ist, um eine ausgesprochene Zähigkeit zu erzeugen (10·7 %), hat sich erst angesammelt, wenn 167° erreicht sind.

Wird der Versuch in der Weise fortgesetzt, dass man den Schwefel

---

[1]) Die Dissertation des Herrn Carson, die in dem Journal of the Americ. Chem. Soc. erscheinen wird, soll die Einzelheiten dieser und anderer, nicht an dieser Stelle mitgeteilten Versuche enthalten.

[2]) Die Zahlen, aus denen diese Schlüsse gezogen sind, finden sich unten im Abschnitt VI.

erstarren lässt und ihn von neuem rasch erhitzt, so wird man schon bei etwa 163° von der Zähigkeitszunahme und der Wärmetönung überrascht. Offenbar ist der $S_\mu$ durch das Abkühlen und Erstarren nur zum Teil, nicht ganz zerstört worden. Beim zweiten Erhitzen ist daher seine Menge immer um 2 bis 3 % grösser als beim ersten Erhitzen, das Dickwerden tritt deshalb eher und somit bei einer tiefern Temperatur ein. Wird der Schwefel nach dem ersten Erhitzen vor dem zweiten Erhitzen nur bis 130° abgekühlt, so wird der Verlust an $S_\mu$ noch geringer, und bei steigender Temperatur ist die Flüssigkeit dem Gleichgewichtszustand bei jeder Temperatur noch näher. Unter diesen Umständen beginnt die Zähigkeitszunahme daher allmählich bei 159°, und man beobachtet keine merkliche Wärmetönung. Bei sehr langsamem Erhitzen bleibt der $S_\mu$-Gehalt kaum hinter dem normalen Gehalt zurück, und die Zähigkeitszunahme beginnt in diesem Falle allmählich bei 159°.

Die Wärmetönung bei mit Ammoniak behandeltem Schwefel. Diese Versuche bestätigten die vorangehenden Ergebnisse und brachten noch ein anderes interessantes Resultat. Ein Experiment mag als Beispiel angeführt werden.

Der geschmolzene Schwefel wurde mit Ammoniak bei 125° behandelt und dann mit einer Geschwindigkeit von 2° pro Minute erhitzt. Er wurde plötzlich bei 161·5° zäh, und die Temperatur fiel im gleichen Moment. Nachdem die Flüssigkeit von 180 auf 155° abgekühlt worden war, wurde sie mit der gleichen Geschwindigkeit wieder erhitzt und erfuhr bei 161° wieder die plötzliche Änderung. Dann wurde sie nur bis 158° abgekühlt und nochmals erhitzt. Diesmal wurde der Schwefel allmählich zäh und zeigte keine Wärmetönung.

Offenbar wird, wenn der hemmende Katalysator durch Ammoniak entfernt wird, die Bedingung, die für die Zunahme der Zähigkeit nötig ist, bei 161° erreicht, sobald die Flüssigkeit rasch erhitzt wird. Dies kann des öftern beim Abkühlen der Flüssigkeit unter 155° und Wiedererhitzen beobachtet werden. Diese Wiederholung lässt sich bei Gegenwart des Ammoniaks ausführen, da die abgekühlte Flüssigkeit sich fast streng den Bedingungen des Gleichgewichts anschmiegt und so in demselben Zustand sich befindet, in der sie nach der Behandlung mit Ammoniak und der Erhitzung von 125° aus war.

Das Neue, das diese Versuche lehren, ist, dass selbst mit Ammoniak die Gleichgewichtseinstellung nicht momentan ist. Bei schnellem Erhitzen tritt doch ein Nachhinken hinter dem Gleichgewichtszustand ein und deshalb eine gewisse Neigung, die Wärmetönung und die plötz-

liche Zähigkeitszunahme zu zeigen. Das Nachhinken erstreckt sich aber im Maximum auf bloss 2°, nicht auf 8° wie bei Gegenwart von Schwefeldioxyd.

Diese Tatsache scheint im Widerspruch mit der Beobachtung zu stehen, dass Schwefel, der nach der Ammoniakbehandlung abgeschreckt worden ist, niemals $S_\mu$ enthält, mag die Erhitzungstemperatur noch so hoch gewesen sein. Die in diesem Abschnitt beschriebene Erscheinung würde uns zum Schlusse führen, dass ein solcher Schwefel gleich nach dem Abschrecken etwas $S_\mu$ enthalten muss. In der dritten Mitteilung (Seite 372) findet sich nun aber die Angabe, dass, wenn Schwefel, der unlöslichen Schwefel enthält, in Berührung mit Sodalösung gelassen wird, er rasch seinen $S_\mu$-Gehalt verliert. Dies wurde bei selbst vollständig erhärtetem Schwefel beobachtet. Man hat daher wohl ein Recht anzunehmen, dass die kleine $S_\mu$-Menge während der Zeit, die zwischen dem Abschrecken und Extrahieren verstreicht, infolge der Alkaligegenwart verschwindet.

Messungen der Änderungen im $S_\mu$-Gehalt während des raschen Erhitzens der Flüssigkeit. Um unsere Schlüsse bezüglich der Erklärung der Wärmetönung auf ganz sichern Boden zu stellen, wurden Messungen des $S_\mu$-Gehalts in der Flüssigkeit angestellt, wenn sie mit einer Geschwindigkeit von 2° pro Minute erhitzt wurde. Man wird sich erinnern (Abschnitt I.), dass bei 130 und 140° selbst nach 30 Minuten der $S_\mu$-Gehalt noch hinter dem vom Gleichgewicht geforderten um 2 bis 4% zurückblieb. Es folgt hieraus, dass Schwefel, der von 125 auf 160° in weniger als 20 Minuten erhitzt worden ist, viel weniger $S_\mu$ enthalten wird wie die braune, zähe Flüssigkeit, die bei dieser Temperatur den Gleichgewichtszustand darstellt. Die nachfolgende Tabelle gibt die $S_\mu$-Gehalte an, die tatsächlich unter den folgenden Versuchsbedingungen erhalten wurden: Schwefelproben wurden bei 121° geschmolzen, dann zwei Minuten lang mit Schwefeldioxyd behandelt und darauf im Bade, in das sie eintauchten, mit einer Geschwindigkeit von 2° pro Minute erhitzt. Dann wurden sie herausgenommen und bei den angegebenen Temperaturen abgeschreckt. Zum Vergleich sind in der letzten Linie die Gleichgewichtsgehalte bei denselben Temperaturen angeführt.

| Temp. vor dem Abschrecken | 121° | 154° | 156° | 160° | 162° | 165° | 167° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % $S$, 2° pro Minute | 0·4 | 5·4 | 5·7 | | 6·4 | 7·5 | 10·3 |
| % $S$, beim Gleichgewicht | 3·75 | 7·5 | 8·0 | 10·7 | 13·5 | 15·5 | 16·7 |

Der im letzten Rohr enthaltene Schwefel hatte gerade begonnen, zäher zu werden. Man sieht, dass bei raschem Erhitzen der $S_\mu$-Gehalt

um 2 bis 6 % hinter dem vom Gleichgewicht geforderten zurückbleibt, und dass die Zähigkeitszunahme nicht eher eintritt, als bis mehr als 10 % $S_\mu$ sich gebildet haben, nämlich bei 167°.

Schliesslich wurden die bei 167° selbst vor sich gehenden Konzentrationsänderungen untersucht während des Vorganges, der die unmittelbare Ursache der Wärmebindung und Zähigkeitszunahme ist, und zwar in der Weise, dass eine Reihe Schwefelproben in verschiedenen Stadien des Dickwerdens, aber immer bei der gleichen Temperatur (167°) abgeschreckt wurden. Keine Probe wurde mehr als eine Minute nach dem Beginn des Dickwerdens abgeschreckt. Die gefundenen $S_\mu$-Gehalte waren:

**10·5 11·6 12·9 14·0 14·1 15·1**

Während also in den vorangehenden 20 Minuten nur 10 % $S_\mu$ sich gebildet hatten, entstanden, wenn 167° erreicht worden waren, in einer Minute nicht weniger als 5 %. Dass diese plötzliche Bildung von beträchtlichen $S_\mu$-Mengen durch eine endotherme Reaktion das stets beobachtete Fallen der Temperatur beim raschen Erhitzen verursachen muss, springt in die Augen. Wird die Flüssigkeit dagegen langsam erwärmt, so weicht sie nie stark vom Gleichgewichtszustand ab, so dass eine plötzliche $S_\mu$-Bildung und damit ein Fallen der Temperatur ausgeschlossen ist.

## VI. Die scheinbare Trennung des sich abkühlenden, flüssigen Schwefels in zwei Phasen.

Lässt man stark erhitzten, zähen Schwefel sich in einem Reagensrohr durch Wärmestrahlung abkühlen, so teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, die durch einen scharfen Meniskus getrennt sind. Die obere Schicht ist tiefbraun und zäh, die untere hellgelb und beweglich. Dies Verhalten wurde zuerst von Smith, Holmes und Hall in ihrer zweiten Abhandlung (Seite 624) beschrieben. Die Genannten wiesen darauf hin, dass hellgelber Schwefel sich zuerst am Boden des Rohres bildet, wo, durch die verhältnismässig grössere Oberfläche, ein rascherer Wärmeverlust und somit ein rascheres Sinken der Temperatur eintritt. Die untere Schicht ist deshalb beträchtlich kälter als die obere. Der Meniskus wandert nach oben, während die zähe Schicht sich allmählich vermindert, indem sie sich abkühlt und in beweglichen Schwefel umwandelt.

In derselben Mitteilung (Seite 609) werden kurz die Angaben eines Thermometers erörtert, das in eine in der eben beschriebenen Weise

d. h. ohne Rühren) sich abkühlenden Schwefelschmelze eintaucht. In einem dort angeführten Versuche waren die Ablesungen, die in Abständen von je einer Minute gemacht wurden, die folgenden:

| Temp. | Diff. | Temp. | Diff. |
|---|---|---|---|
| 175·5 | — 3·5 | 145·0 | 6·5 |
| 172·0 | 3·5 | 138·5 | 4·5 |
| 168·5 | 4·0 | 134·0 | 4·5 |
| 164·5 | 5·0 | 129·5 | |
| 159·5 | 14·5 | | |

Der Fall der Temperatur, der je während der Minute eintrat, die der Ablesung folgte, ist immer in den zweiten Kolonnen (Diff.) angegeben. Das plötzliche Sinken der Temperatur nach der Ablesung 159·5° — eine Erscheinung, die auf eine Wärmebindung hinzudeuten schien — war zuerst schwer mit der Tatsache zu vereinen, dass auch bei steigender Temperatur eine Wärmebindung auftritt. Zwei Beobachtungen aber führten zur Erklärung. Zunächst lehrten gleichzeitig angestellte Versuche, bei denen der Schwefel dauernd gerührt wurde, dass in gerührtem Schwefel der Temperaturfall frei von jeder plötzlichen Änderung und so gut wie ganz gleichmässig ist. Ferner zeigte die Schichtenbildung in der nicht gerührten, erkaltenden Schmelze, dass sie keineswegs homogen und ganz und garnicht von gleicher Temperatur war. Der Umstand, dass einem gleichmässigen Temperaturabfall ein plötzliches rasches Sinken folgt, wurde daher der Tatsache zugeschrieben, dass, solange der Meniskus sich unterhalb der Thermometerkugel befindet, die Abkühlung um die Kugel herum ziemlich gleichförmig ist, dass aber, sobald der Meniskus die Kugel erreicht, und die untere kühlere Schicht an ihr emporzusteigen beginnt, der Thermometerfaden plötzlich sinken muss. Durch diese Erklärung verwandelte sich schliesslich die scheinbare Anomalie im Verhalten des sich abkühlenden Schwefels in eine Bestätigung der Ansicht, dass die Schichtenbildung darauf beruhe, dass die Stoffe, die in ihnen enthalten sind, verschiedene Temperatur haben.

Da diese Schichtenbildung nur bei nicht im Gleichgewicht befindlichen Schmelzen beobachtet wurde, war sie kein Beweis dafür, dass sie vorkommen könnte, wenn Gleichgewicht bestand. Die vorliegende Abhandlung lehrt, dass bei keiner Temperatur eine Andeutung dafür vorhanden ist, dass eine Trennung in miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen auftritt. Diese Beobachtung ist daher ein Beispiel für die eigenartigen Erscheinungen, die beim Fehlen des thermischen Gleichgewichts auftreten können, wenn ein Stoff zwei flüssige Formen

von so verschiedenen physikalischen Eigenschaften bildet, wie es bei den beiden flüssigen Formen des Schwefels der Fall ist.

Da die früher veröffentlichten Angaben nicht zur völligen Erklärung des Verhaltens von erkaltendem Schwefel ausreichen, so mag hier eine genauere Angabe der Beobachtungstatsachen folgen. Dies ist um so wünschenswerter, als kürzlich von Hoffmann und Rothe[1]) dieselben Erscheinungen untersucht worden sind.

Das thermische Verhalten des flüssigen Schwefels, wenn gerührt wird. Die Ablesungen eines Thermometers, das in eine homogene Schwefelmasse taucht, die, sei es durch eine konstante Wärmequelle erhitzt, sei es durch Strahlung von einer konstanten Oberfläche aus, abgekühlt wird, sollten sich in einer regelmässigen Weise genau wie bei irgend einer andern Flüssigkeit ändern, wenn man davon absieht, dass in der Flüssigkeit ein chemischer Vorgang $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ vor sich geht. Das Ansteigen der Temperatur pro Minute beim Erhitzen und das Fallen der Temperatur pro Minute beim Abkühlen sollten beide allmählich kleiner und kleiner werden. Um etwas über die chemische Änderung zu erfahren, müssen daher alle andern Einflüsse ausgeschieden werden: so die, welche auf örtlichen Differenzen zwischen verschiedenen Teilen der Schmelze, solchen in der Nähe der Thermometerkugel und solchen, die entfernter sind, beruhen, oder die, welche plötzlichen Änderungen der Zähigkeit zuzuschreiben sind, wodurch die Fähigkeit, die Wärme durch Strömungen oder durch Leitung fortzuführen, in verschiedenen Teilen der Flüssigeit während einer Ablesungsreihe geändert wird. Wird diese Vorsicht nicht beobachtet, d. h. wird nicht sehr kräftig gerührt, so ist der Temperaturgang eine Funktion von so vielen undefinierten Variablen, dass ihm kein vernünftiger Sinn mehr untergelegt werden kann[2]).

[1]) Zeitschr. für Instrumentenkunde **25**, 273 (Sept. 1905). — Diese Zeitschrift **55**, 113 (März 1906).

[2]) Hoffmann und Rothe (loc. cit.) hatten die Untersuchung der thermischen Änderungen beim Schwefel unternommen, um zu zeigen, wie gut sich das thermoelektrische, „registrierende Pyrometer" von Siemens & Halske für solche Untersuchungen verwenden lässt. Beim Aufnehmen der Abkühlungskurve des Schwefels befand sich die Lötstelle des Thermoelements in der Flüssigkeit und registrierte die Temperaturänderungen in gleichen Zeitabständen, während der Meniskus emporstieg und die Lötstelle passierte. Die Abkühlungskurven (Diese Zeitschr. **55**, 117. 122. 1906) zeigen die Empfindlichkeit des Instruments, geben aber, aus den oben angeführten Gründen, nur ein mittelbares und etwas unklares Bild des im Schwefel sich abspielenden chemischen Vorgangs. Die Geschwindigkeiten der Temperaturänderungen, wie sie das Instrument aufnahm, war offenbar eine verwickelte Funktion, die von der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit der beiden Schichten, von der Wärmetönung der Reaktion $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ und vor allem von der Geschwindigkeit ab-

In den folgenden Beispielen, die einer grossen Versuchszahl entnommen sind, befand sich der Schwefel in einem grossen Reagensrohr, das in ein Glycerinbad tauchte: der Inhalt von Rohr wie Bad wurden während der ganzen Versuchsdauer mechanisch gerührt. Die Temperaturen wurden in Zeitabständen von einer Minute abgelesen mit einem Thermometer, das eine kleine Kugel hatte und in halbe Grade eingeteilt war. Obwohl uns hier vor allem der Temperaturverlauf beim Abkühlen interessiert, sind doch zum Vergleich Versuche bei steigender Temperatur, die mit denselben Proben ausgeführt wurden, mitgeteilt. Die Temperatur, bei der die plötzliche Zähigkeitszunahme auftrat, ist mit *V* bezeichnet. Die zweite Kolonne mit dem Kopfe „Diff." gibt die Temperaturänderungen für *p* die folgende Minute an.

Versuch 1. Gewöhnlicher Schwefel, der der Luft ausgesetzt war und seine natürliche Menge an hemmendem Katalysator enthielt, wurde bei 126·5° geschmolzen und rasch erhitzt. Es wurden bei steigender Temperatur die nachfolgenden Ablesungen gemacht:

| Temp. | Diff. | Temp. | Diff. |
|---|---|---|---|
| 126·5 | + 3·5 | 156·5 | 2·0 |
| 130·0 | 2·5 | 158·5 | 2·0 |
| 133·0 | 3·0 | 160·5 | 2·0 |
| 138·5 | 3·0 | 162·5 | 2·0 |
| 141·5 | 3·0 | 164·5 | 2·0 |
| 144·5 | 2·5 | 166·5 | 2·0 |
| 147·0 | 2·5 | 168·5 | 2·0 |
| 149·5 | 2·0 | 170·5 | — 2·5 V. |
| 151·5 | 2·5 | 168·0 | 2·0 |
| 154·0 | 2·5 | 170·0 | |

In diesem besondern Fall, der in dieser Hinsicht nicht typisch ist, trat das Sinken der Temperatur bei 170·5° statt bei ungefähr 167° ein. Der Schwefel wurde bis 179·5° erhitzt und dann abkühlen gelassen. Bei sinkender Temperatur wurden dann folgende Ablesungen gemacht:

hing, mit der der Meniskus emporstieg. Die Geschwindigkeit des Meniskusanstiegs ist seinerseits voraussichtlich eine Funktion der Dichten der beiden Schichten und der verschiedenen Oberflächenspannungen zwischen dem Glas und den beiden Schwefelformen. Die genannte Geschwindigkeit wird natürlich auch stark von der Umwandlungsgeschwindigkeit $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ beeinflusst, die ihrerseits wieder im ausgesprochensten Masse von anwesenden Katalysatoren beeinflusst wird. Wertvolle Ergebnisse hätten erhalten werden können, wenn einer oder mehrere dieser Faktoren, die zusammen die Beobachtungsresultate bedingen, für sich untersucht worden wären, wofür aber das benutzte Instrument kaum geeignet war.

| Temp. | Diff. | Temp. | Diff. |
|---|---|---|---|
| 179·5 | — 2·0 | 163·0 | 2·0 |
| 177·5 | 3·0 | 161·0 | 2·5 |
| 174·5 | 2·5 | 158·5 | 2·5 |
| 172·0 | 3·0 | 156·0 | 2·5 |
| 169·0 | 3·0 | 153·5 | |
| 166·0 | 3·0 | | |

Es wurde keine Unregelmässigkeit in der Abkühlungsgeschwindigkeit, wie sie ohne Rühren eintritt, beobachtet.

Versuch 2. Eine der eben benutzten ähnliche Schwefelprobe wurde bei 136·5° geschmolzen und gleich erhitzt. Abgelesen wurden bei steigender Temperatur folgende Thermometerangaben:

| Temp. | Diff. | Temp. | Diff. |
|---|---|---|---|
| 136·5 | + 6·0 | 174·5 | 3·0 |
| 142·5 | 5·0 | 177·5 | — 2·5 V. |
| 147·5 | 5·5 | 175·0 | 1·5 |
| 153·0 | 5·0 | 176·5 | 3·0 |
| 158·0 | 4·5 | 179·5 | 3·5 |
| 162·5 | 4·0 | 183·0 | 4·0 |
| 166·5 | 4·0 | 187·0 | |
| 170·5 | 4·0 | | |

Die verhältnismässig hohe Temperatur, bei der die Wärmetönung auftrat (177·5°) erklärt sich zum Teil aus der höhern Temperatur des Schmelzens, zum Teil aus der viel grössern Erhitzungsgeschwindigkeit. Schon im Abschnitt V. ist eine Erklärung dieses Einflusses gegeben worden. Nachdem der Schwefel bis 190° erhitzt worden war, wurde er erkalten gelassen. Bei sinkender Temperatur wurden folgende Ablesungen gemacht:

| Temp. | Diff. | Temp. | Diff. |
|---|---|---|---|
| 190 | — 2·0 | 171·0 | 4·0 |
| 188 | 2·5 | 167·0 | 4·5 |
| 185·5 | 3·0 | 162·5 | 5·5 |
| 182·5 | 3·5 | 157·0 | 6·0 |
| 179·0 | 4·0 | 151·0 | 4·0 |
| 175·0 | 4·0 | 147·0 | |

Die Abkühlungsgeschwindigkeit zeigte keine solchen Unregelmässigkeiten, wie es die Erhitzungsgeschwindigkeit tat.

Versuch 3. Wie schon erwähnt (zweite Abhandlung Seite 608) wird destillierter Schwefel allmählich zäher. Im folgenden Versuch wurde destillierter Schwefel bei 124° geschmolzen. Bei steigender Temperatur wurden folgende Thermometerstände abgelesen:

| Temp. | Diff. | Temp. | Diff. |
|---|---|---|---|
| 124·0 | + 6·0 | 156·0 | 4·0 |
| 130·0 | 6·0 | 160·0 | 2·5 V. |
| 136·0 | 5·5 | 162·5 | 3·5 |
| 141·5 | 5·5 | 166·0 | 3·0 |
| 147·0 | 4·5 | 169·0 | 4·0 |
| 151·5 | 4·5 | 173·0 | |

Obwohl die Erhitzungsgeschwindigkeit der im Versuch 2 entsprach, trat die Wärmetönung bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur auf und war kaum merklich.

Diese Tatsachen, vereint mit der Langsamkeit, mit der die Zähigkeit zunimmt, lehren, dass destillierter Schwefel sich beim ersten Schmelzen so benimmt, als ob es mehr $S_\mu$ enthalte als gewöhnlicher umkristallisierter Schwefel unter den gleichen Umständen, und dass deshalb bei ihm der $S_\mu$-Gehalt weit weniger hinter dem vom Gleichgewicht geforderten zurückbleibt.

Diese Probe destillierten Schwefels wurde auf 187·5° erwärmt und dann erkalten gelassen. Es ergaben sich bei sinkender Temperatur folgende Thermometerangaben:

| Temp. | Diff. | Temp. | Diff. |
|---|---|---|---|
| 187·5 | — 2·5 | 169·5 | 4·5 |
| 185·0 | 3·0 | 165·0 | 4·0 |
| 182·0 | 3·5 | 161·0 | 4·5 |
| 178·5 | 4·5 | 156·5 | 4·5 |
| 174·0 | 4·5 | 152·0 | |

Die Abkühlungsgeschwindigkeit ist also wieder ganz gleichförmig.

In keinem Rührversuch waren die Unregelmässigkeiten des Temperaturganges beim Abkühlen merkbarer als in diesen drei Beispielen[1]). Obwohl also während des Abkühlens die Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ vor sich geht, scheint diese sich viel gleichmässiger auf die ganze Abkühlungszeit zu verteilen, und es wird nie eine solche Geschwindigkeit erreicht wie beim Ansteigen, wo die umgekehrte Umwandlung sich plötzlich in der Nähe von 167° erkennbar macht. Diese Verschiedenheit im Verhalten beim Erhitzen und Abkühlen ist unschwer zu ver-

[1]) Hoffmann und Rothe (Diese Zeitschr. loc. cit. S. 122) schreiben, „dass eine Rührung im zähflüssigen Schwefel nicht wirksam und mit Störungen des Temperaturgangs verbunden war". Die Bemerkung kennzeichnet ihren Standpunkt. Nachdem sie einen besondern Versuch erwähnt haben, fügen sie hinzu: „Indessen war bei diesen Versuchen (d. h. denjenigen, bei welchen gerührt wurde) auch bei schnellerm Sinken der Temperatur niemals eine Unstetigkeit in ihrem Gange zu beobachten," so dass ihre Beobachtungen mit den unsern übereinstimmen.

stehen. Wie wir gesehen haben, bleibt der $S_\mu$-Gehalt beim Erhitzen andauernd hinter dem jeder Temperatur entsprechenden Gehalt zurück. Zweifellos tritt beim Abkühlen eine ähnliche Hysteresis ein. Aber ein Steigen der Temperatur um nur wenige Grade verursacht eine starke Zunahme bei jedweder Reaktionsgeschwindigkeit, und daher überwiegt, bei steigender Temperatur, die Neigung zu grösserer Geschwindigkeit schliesslich den Einfluss des hemmenden Katalysators, und der Stoff geht stürmisch in einen Zustand über, der dicht am Gleichgewichtszustand liegt. Bei sinkender Temperatur dagegen neigt die gleichzeitig immer kleiner werdende Reaktionsgeschwindigkeit eher dazu, die Hysteresis zu betonen als sie auszugleichen. Es bietet sich also bei sinkender Temperatur keine Gelegenheit zu einer plötzlichen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Vorgang $S_\mu \rightarrow S_\lambda$.

Verhalten des erkaltenden Schwefels, wenn er nicht gerührt wird. Um die am Anfang dieses Abschnitts erwähnte Trennung in zwei Schichten zu erklären, muss auf einige Tatsachen aufmerksam gemacht werden.

Wenn die oben beschriebene Erscheinung durch Abkühlen in Luft erhalten wird, ist der die beiden Schichten trennende Meniskus scharf und meist konvex gegen die untere, bewegliche Schicht. Wenn die Abkühlung in einem Glycerinbad vorgenommen wird und deshalb allmählicher ist, erweist sich der Meniskus gewöhnlich als konkav gegen die untere Schicht. Hoffmann und Rothe schreiben diesen Unterschied dem „schnellern Sinken der Temperatur“ im ersten Falle zu (loc. cit. Seite 117). Die Erklärung ist etwas zu allgemein. Die nach unten konkave Form des Meniskus im zweiten Fall ist der Kohäsion zwischen der zähen Schicht und den Glaswänden des Rohres zuzuschreiben, wodurch die an Menge wachsende Schicht beweglichen Schwefels gezwungen ist, erst den leichter verschiebbaren mittlern Teil der zähen Schicht emporzuheben. Beim Abkühlen in Luft dagegen, wird die ganze dem Glase zunächst liegende Schwefelmasse am ganzen Rohr entlang abgekühlt und daher beweglich, so dass die zähe Masse in der beweglichen suspendiert und von ihr auf allen Seiten umgeben ist. Sie neigt daher dank ihrer eigenen Kohäsion dazu, Kugelform anzunehmen, und weicht von den Wänden zurück.

Eine Untersuchung der Schichten lehrt, dass die untere beträchtlich kälter ist als die obere, manchmal bis zu zwanzig und mehr Grad kälter, wenn das Rohr in der Luft abgekühlt wird. Wird der Inhalt des Rohrs geschüttelt, so wird die zähe Masse in Stücke zerrissen, aber ihre zackigen Teile, die in die bewegliche Schicht geraten sind, steigen

rasch wieder nach oben und stellen den Meniskus bald wieder her. Wird das Rohr umgedreht, so löst sich die zähe Schicht vom Rohr los, steigt schnell nach oben und lässt den Meniskus wieder entstehen. Fortgesetztes Schütteln gleicht, sobald die Umwandlung weit genug fortgeschritten ist, die Temperatur der verschiedenen Flüssigkeitsteile aus, und es bleibt schliesslich nur beweglicher Schwefel übrig. Die zähe Masse ist, wie die obigen Beobachtungen lehren, spezifisch leichter als die bewegliche. Infolge dieses Umstandes und wegen der Kohäsion der zähen Masse nimmt der Meniskus eine horizontale Lage an, sobald das Rohr geneigt wird[1]. Auffallend ist es, wie langsam die zähe Schicht zerstört wird. Dies deutet darauf hin, dass irgend eine Ursache vorliegt, welche bestrebt ist, die höhere Temperatur, die die Existenz des zähen Schwefels bedingt, trotz der Wärmestrahlung aufrecht zu erhalten. Diese Ursache ist voraussichtlich in der Wärme zu suchen, die bei der in der Schicht vor sich gehenden Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ entbunden wird. Diese Gruppe von Tatsachen dürfte wohl ausreichen, um die Bildung der Schichten, ihre auffallende Beständigkeit und sonstige Eigenschaften zu erklären. In wenigen Worten gesagt: bei einem Stoff wie Schwefel, wo eine solch ausgesprochene Änderung der physikalischen Eigenschaften innerhalb eines sehr kleinen Temperaturbereichs auftreten, erzeugt eine verhältnismässig kleine thermische Verschiedenheit in zwei Teilen der Flüssigkeit eine verhältnismässig grosse Verschiedenheit in den Eigenschaften der beiden Teile.

Man kann auch bei steigender Temperatur dieselbe Trennung in zwei Schichten mit einem gut definierten Meniskus erzielen. Man braucht hierzu sich bloss zu erinnern, dass die Erscheinung auf dem Bestehen eines Temperaturunterschiedes zwischen zwei Teilen der Flüssigkeit beruht. Wird die obere Hälfte eines Rohres voll geschmolzenen Schwefels über 170° erhitzt, so bildet sich die zähe Schicht rasch aus. Dasselbe Ergebnis lässt sich leichter derart erreichen, dass man die untere Hälfte erhitzt und dann die zähe Masse durch Schütteln loslöst, damit sie nach oben schwimmen kann. Solange die zähe Schicht sich am Boden des Rohres bildet, ist die Trennungsfläche unscharf, da die Neigung, nach oben zu schwimmen, der Kohäsion entgegenwirkt.

Die Beobachtung von **Hoffmann** und **Rothe**, dass, wenn Schwefel sich sehr langsam (0·1° pro Minute) abkühlen darf, keine Schichtenbildung auftritt und also auch keine Stellen ausgesprochen anderer

[1] **Hoffmann** und **Rothe** haben das Bestehen eines Unterschiedes im spezifischen Gewicht nicht erkannt und wissen daher nicht, wie sie diese Erscheinung erklären sollen (loc. cit. S. 123).

Temperatur in der Flüssigkeit vorkommen, ist eine wertvolle Bereicherung der von einem von uns veröffentlichten Tatsachen. Sie steht im Einklang mit dem Ergebnis des Abschnitts IV. dieser Abhandlung, dass, wenn flüssiger Schwefel sich im Gleichgewicht befindet, thermisch wie allgemein, keine Phasentrennung auftritt[1]).

## Schlussergebnisse.

1. Die beiden flüssigen Formen des Schwefels, $S_\lambda$ und $S_\mu$, sind dynamische Isomere (hylotrope Isomere), deren gegenseitige Umwand-

[1]) Hoffmann und Rothe ziehen diesen Schluss auf Grund der einen erwähnten Tatsache. In Anbetracht des verwickelten Verhaltens des Schwefels können sie von Glück reden, dass sie zum richtigen Resultat gelangt sind, nachdem sie nur einen so beschränkten Teil des Beobachtungsmaterials verfolgt haben. Der Einfluss von Katalysatoren z. B., den man zum Verständnis des Verhaltens des Schwefels so ganz und gar nicht übergehen darf, wird offenbar von ihnen überhaupt nicht berücksichtigt. So sagen sie, beim Beschreiben eines Versuchs das Rühren des zähen Schwefels durch Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure zu erleichtern, „da man annehmen darf, dass die Schwefelsäure sich gegen den Schwefel chemisch indifferent verhält, sollte dadurch der Umwandlungsvorgang nicht beeinflusst werden,“ während die Gegenwart dieses Stoffes einen grössern hemmenden Einfluss ausübt als der irgend eines andern Stoffes, den sie untersucht haben. Dann schreiben sie weiter im ersten Satz ihrer Abhandlung (Diese Zeitschr. loc. cit S. 113): „In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit (nämlich der von denselben Autoren: Zeitschr. für Instrumentenkunde loc. cit) ist über eine mit Hilfe dieses Instruments (nämlich des Registriergalvanometers) gefundene, bis dahin noch nicht beobachtete Anomalie im Verhalten des flüssigen Schwefels berichtet.“ Fortfahrend stellen sie fest, dass „ein Haltepunkt von grosser Schärfe“ bei 160° beobachtet wird. In ihrer in der Zeitschrift für Instrumentenkunde loc. cit. S. 275 veröffentlichten Arbeit sagen sie in demselben Zusammenhang in einer Fussnote, welche die auch von andern Beobachtern bemerkten Unregelmässigkeiten im Temperaturgang betrifft, „am nächsten kommt vielleicht die von Herrn Schaum: Lieb. Ann. **308**, 18 (1899)“. Schaum beobachtete nun die Wärmebindung bei 168°. Ihr Zweifel, ob diese Punkte zusammenfallen, scheint sich verstärkt zu haben, denn in ihrer zweiten Mitteilung wird Schaums Beobachtung nicht erwähnt, obwohl die Fussnote sonst wörtlich wiederholt wird, bis auf einen Zusatz, der eine von dem einen von uns schon festgestellte Tatsache bestätigt, dass nämlich der Frankenheimsche Punkt (260°) nicht existiert. Die erste Entdeckung der Wärmeabsorption in diesem Temperaturbereich (160 bis 168°) wird also von ihnen in Anspruch genommen. Die Verschiebungen in der Lage dieses Punktes beruhen nun, wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt wird, gerade auf der Gegenwart des natürlich vorhandenen hemmenden Katalysators Es erhebt sich also in diesem Zusammenhang die Frage, wie der von Hoffmann und Rothe benutzte Schwefel bereitet worden ist, eine Frage, die von ihnen nicht beantwortet wird. Sie beobachteten bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 2° pro Minute die Wärmebindung bei 161·7° (S. 120). Wir haben niemals eine Wärmebindung unterhalb 167° beobachtet, wenn gewöhnlicher Schwefel, der der Luft ausgesetzt gewesen war, mit der genannten Erhitzungsgeschwindigkeit erwärmt wurde.

lung durch gewisse Katalysatoren gehemmt werden kann. Das auf dieser Anschauung beruhende Schwefeldiagramm ist im einzelnen entworfen worden.

2. Durch Oxydation an der Luft gebildetes Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure ist der gewöhnliche hemmende Katalysator. Durchleiten von Ammoniak durch Schwefel ist das wirksamste Mittel, um die hemmenden Katalysatoren zu entfernen und den Schwefel zu befähigen, den durch die gegebenen Umstände bedingten Gleichgewichtszustand rasch zu erreichen. Durch Kochen, andauerndes Erhitzen und Umkristallisieren wird das gleiche Ergebnis mehr oder minder vollkommen erzielt.

3. Jod ist kein blosser Katalysator, sondern verschiebt das Gleichgewicht zugunsten eines grössern $S_\mu$-Gehalts. Diese Einwirkung wird noch genauer untersucht.

4. Alle unregelmässigen Gefrierpunkte lassen sich auf Grund der unter Punkt 2. stehenden Ergebnisse erklären.

5. Eine neue Untersuchung des $S_\mu$-Gehalts beim Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen in der Nähe von 160° hatte folgendes Ergebnis: Die Änderung des $S_\mu$-Gehalts ist völlig stetig, und es existiert daher, wenn das System im Gleichgewicht ist, kein Umwandlungspunkt, bei dem sich eine mehr $S_\mu$ enthaltende Phase abscheidet.

6. Auf Grund neuer Versuche erklärt sich die plötzliche Wärmebindung und Zähigkeitszunahme gerade oberhalb 160° im Einklang mit den unter 5. aufgeführten Ergebnissen.

7. Weitere Beobachtungen bezüglich des thermischen Verhaltens von sich abkühlendem Schwefel und der Trennung von ungerührtem, erkaltendem Schwefel in zwei Phasen werden angeführt; es wird weiter gezeigt, dass im letztern Fall die zwei Phasen nicht im Gleichgewicht (thermisch wie allgemein) sind.

---

# Über Trennung von Farbstoffen durch Diffusion.

Von

**Erich Lehmann.**

In seinen grundlegenden Arbeiten über die Diffusionserscheinungen zeigte Graham[1]) die Möglichkeit, die Verschiedenheit der Diffusionskonstanten von Körpern zu ihrer Trennung zu benutzen. Beim Überschichten der Lösungen von Salzgemischen mit reinem Wasser konnte er nach einiger Zeit in den verschiedenen Schichten eine Verschiebung der ursprünglichen Mengenverhältnisse nachweisen. Er liess auch Salzlösungen in Gallerten hineindiffundieren und kam zu dem Schluss, dass halbdurchlässige Membranen die Diffusion von Kristalloiden nicht verlangsamen, und dass diese in Gallerten eben so schnell erfolgt, wie in Wasser. Zum Sichtbarmachen der Vorgänge benutzte er Kaliumbichromatlösung. Spätere Beobachter bedienten sich teils ebenfalls gefärbter Lösungen, teils der Niederschlagsbildung durch Lösen eines Salzes in der Gallerte, welches mit dem Hineindiffundierenden einen unlöslichen Niederschlag gibt und dadurch das Fortschreiten des Vorganges erkennen lässt. Zu erwähnen sind die Arbeiten von Marignac[2]), Stefan[3]), de Vries[4]), Nernst[5]), Voigtländer[6]), Pringsheim[7]), Calugareanu und Henri[8]), Morse und Pierce[9]), Hausmann[10]), Liesegang[11]). Der Zweck dieser Arbeiten war die Bestimmung einzelner Diffusionskonstanten oder der Diffusionsgeschwindigkeit in Gallerten im Verhältnis zu Wasser oder das Studium der Niederschlagsbildung in Gallerten. Lösungen organischer Farbstoffe verwendeten

[1]) Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).
[2]) Ann. Chim. Phys. **2**, 546 (1874).
[3]) Wiener Ber. **79**, II (1879).
[4]) Fittica, Jahresbericht der Chemie **1**, 144 (1884).
[5]) Diese Zeitschr. **2**, 133 (1888).
[6]) Diese Zeitschr. **3**, 316 (1889).
[7]) Diese Zeitschr. **17**, 473 (1895).
[8]) Compt. rend. soc. biol. **6**, 1 (1901).
[9]) Diese Zeitschr. **45**, 594 (1903).
[10]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 110 (1904).
[11]) Chemische Reaktionen in Gallerten. Düsseldorf 1898.

hierbei Calugareanu und Henri und Tammann[1]), der die Permeabilität von Niederschlagsmembranen für verschiedene Farbstoffe untersuchte und einen Zusammenhang mit chemischen Eigenschaften fand.

Während so einerseits die Verschiedenheit ihrer Diffusionkonstanten zur Trennung von Salzgemischen, anderseits die Sichtbarkeit von Farbstoffen zum Erkennen der Vorgänge bei der Diffusion einzelner Körper benutzt wurde, scheint eine Trennung von Farbstoffen auf Grund ihrer verschiedenen Diffusionskonstanten bis jetzt noch nicht versucht worden zu sein, obgleich gerade dieser Versuch sich besonders einfach realisieren lässt.

Das Übereinanderschichten von Lösungen, wie es zur Trennung von Salzen geschehen muss, um die einzelnen Schichten herauszuheben und analysieren zu können, ist eine heikle Operation, die sich für die Praxis schlecht eignet; man kann sie bei Farbstoffen ohne weiteres durch Hineindiffundieren in Gallerten ersetzen. Theoretisch komplizieren sich hierbei die Vorgänge dadurch, dass neben den Diffusionskonstanten auch die Teilungskoeffizienten der zu trennenden Farbstoffe zwischen den Lösungsmitteln Wasser und Gallerte in Betracht kommen. Es verhält sich zwar bei mehrern Stoffen jede Molekülgattung so, als ob die andere nicht vorhanden wäre, und der Teilungskoeffizient ist für einen Stoff in zwei Lösungsmitteln bei gegebener Temperatur konstant, wenn der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht besitzt (Nernst), aber er wird für die einzelnen Stoffe verschieden sein und neben der Verschiedenheit der Diffusionskonstanten eine Rolle spielen, da ja die Diffusionsgeschwindigkeit dem Konzentrationsgefälle proportional ist (Berthollet). In der Praxis scheinen aber diese Umstände keinen störenden Einfluss auszuüben, und das Verfahren besitzt eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, die es für viele Zwecke brauchbar erscheinen lassen. Begünstigend wirkt die von Marignac[2]) gefundene Tatsache, dass bei der Diffusion von Gemischen der Unterschied der Geschwindigkeiten grösser ist, als bei getrennter Diffusion. Eine in manchem Sinne ähnliche Methode wird gebraucht, um Farbstoffgemische schnell als solche zu erkennen, wobei man deren Lösung auf Filtrierpapier aufspritzt und sich infolge von Kapillaritätserscheinungen konzentrische Kreise von verschiedener Färbung bilden. Mein Verfahren soll speziell spektralanalytischen Zwecken dienen und gestattet direkt eine spektroskopische oder spektrographische Untersuchung.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 255 (1892).

[2]) Loc. cit.

Die Ausführung des Verfahrens ist ausserordentlich einfach und geschieht, wie bei Voigtländer[1]) beschrieben. Glasrohr von etwa 1 cm lichter Weite wird mit 5—10% Gelatine oder 2% Agar-Agarlösung gefüllt und nach dem Erstarren in Stücke von passender Länge zerschnitten. Beim Arbeiten mit Agar-Agar sind die von Ostwald angegebenen Vorsichtsmassregeln erforderlich (siehe Voigtländer). Die so erhaltenen Röhren werden in ein Reagensglas mit der zu prüfenden Lösung eingehängt, wobei darauf zu achten ist, dass an der Unterfläche keine Luftblase hängen bleibt. Vorläufige Versuche haben die Brauchbarkeit der Methode erwiesen. In einem 10 cm langen Rohr z. B., das in eine Mischung von gleichen Teilen äquimolekularer Lösungen von Eosin und Tartrazin eingehängt wurde, bildete sich nach zwei Tagen über einer 3—4 cm hohen Schicht, die unten die Farbe der Lösung angenommen hatte und nach oben immer gelbstichiger wurde, ein etwa 3 cm breiter Ring von rein gelber Farbe, in dem spektroskopisch neben dem Tartrazin kein Eosin mehr nachgewiesen werden konnte. Eine sichtbare Trennung trat schon nach einigen Stunden ein. Ähnliches zeigte sich bei einer grossen Zahl anderer Farbstoffe. Es gelingt so natürlich nur einen Bestandteil, den am schnellsten diffundierenden, rein zu erhalten, aber aus seiner Absorption allein in Verbindung mit der Absorption des andern in dem Gemisch lassen sich Schlüsse auf dessen Eigenabsorption ziehen. Eine weitere, wenn auch etwas umständlichere Trennung lässt sich erzielen, wenn man das Rohr mit der in ihm befindlichen, mit der Farbstoffmischung angefärbten Gelatine in reines Wasser einhängt. Der in der untersten Schicht befindliche zweite Farbstoff diffundiert aus ihr rein heraus.

Systematische Arbeiten über Diffusion von Farbstoffen in Gallerten sind mir ausser denen von Tammann[2]) nicht bekannt, und es ist noch eine grosse Zahl von Untersuchungen erforderlich, um ein Urteil über die Ausdehnungsfähigkeit der Methode zu bekommen.

Zum Schluss sei erwähnt, dass man durch Diffundierenlassen eines Farbstoffes in Gelatine, die man hierfür zweckmässig in einen kleinen, durch Zusammenkitten von Glasstreifen erhaltenen Trog eingiesst, bequem verlaufende Farbfilter herstellen kann, die neben andern Zwecken besonders dem Studium der Veränderung von Absorptionsstreifen bei Konzentrationsänderungen dienen können.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Tammann, loc. cit.

Photochemisches Laboratorium
der königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

# Zur Berechnung der Dampfdichten dissociierender Substanzen.

Von

**Otto Brill.**

Das Voraussagen der Möglichkeit von chemischen Reaktionen oder, was das gleiche besagt, die Berechnung chemischer Gleichgewichte ist ein Problem, das die Chemie seit längerer Zeit beschäftigt. Nachdem aber die Annahme Berthelots, wonach die Wärmetönung einer Reaktion allein dafür massgebend sei, ob und welche Reaktion vor sich geht, welche Annahme das Problem wenigstens qualitativ gelöst hätte, als unzulässig erwiesen worden war, ist in der Behandlung dieser Frage ein Stillstand eingetreten, bis in jüngster Zeit W. Nernst in seiner Arbeit: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“ [1]) eine Lösung gebracht hat, indem er gezeigt hat, dass es in der Tat möglich ist, chemische Gleichgewichte aus Wärmetönungen zu berechnen, wenn man die aus den Dampfdruckkurven ableitbaren „chemischen Konstanten“ der reagierenden Stoffe kennt.

Einer der einfachsten Fälle von chemischen Gleichgewichten ist der, dass eine Molekülgattung in zwei andere zerfällt, oder ein Molekül in zwei Atome zerfällt, dass also eine Reaktion nach dem Schema:

$$AB \rightarrow A + B$$

vor sich geht. Besonders einfach liegt der Fall dann, wenn $AB$ der Dampf einer dissociierenden Substanz ist.

Man erhält dann für die Dampfdichten solcher Substanzen nicht die richtigen Werte, sondern „abnorme Dampfdichten“, die dem Gleichgewicht zwischen der ursprünglichen Substanz und den Komponenten in der Gasphase entsprechen. Bekanntlich hat diese Erklärung der „abnormen Dampfdichten“ durch die Dissociation besonders durch Kopp, Cannizzaro und Horstmann mit den Anstoss gegeben zu der modernen Entwicklung der physikalischen Chemie.

In diesen Fällen ist es möglich, direkt aus den gemessenen Dampf-

[1]) Nachrichten der Göttinger Gesellschaft der Wissensch. 1906, 1.

dichten die Gleichgewichtskonstante für die betreffende Temperatur abzuleiten, und sie eignen sich daher wohl besonders zur Überprüfung der von Nernst gegebenen Beziehungen.

Die van't Hoffsche Reaktionsisochore geht, unter Berücksichtigung der Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur integriert, in die Gleichung über[1]):

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu \alpha}{R} \ln T + \frac{\Sigma \nu \beta}{R} T + \cdots + I,$$

worin $K$ die Gleichgewichtskonstante bezogen auf Konzentrationen ist. Führt man statt dessen zunächst $K'$ als Gleichgewichtskonstante bezogen auf Partialdrucke ein und rechnet mit Briggschen Logarithmen, so wird:

$$\log K' = \frac{Q_0}{4{\cdot}571\, T} + \frac{\Sigma \nu (\alpha + R)}{R} \log T + \frac{\Sigma \nu \beta}{4{\cdot}571} T + \cdots + I', \quad (1)$$

Darin ist $Q_0$ die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, $\nu$ die Anzahl der Moleküle der reagierenden Molekülgattungen, $I'$ die Integrationskonstante, die bisher unbekannt war, und deren Berechnung nach den zwei Wärmesätzen allein unmöglich ist.

Nernst hat nun in der zitierten Arbeit gezeigt, dass sich diese Konstante als die Summe der „chemischen Konstanten" $C$ der reagierenden Molekülgattungen berechnen lässt, und dass einfach:

$$I' = \Sigma \nu C \text{ ist.}$$

Die $C$-Werte lassen sich aus den Dampfdruckkurven berechnen, wie dies Nernst für eine grosse Anzahl von Substanzen getan hat. Dabei hat sich die merkwürdige Beziehung ergeben, dass für die verschiedensten Substanzen $C$ Werte hat, die nicht viel von 3·0 verschieden sind. Es scheint, dass $C$ mit dem Siedepunkt regelmässig aber nur wenig ansteigt, zum mindesten für nichtassociierende Substanzen; $C = 2{\cdot}2$ für $H_2$ und $C = 4{\cdot}1$ für Alkohol sind die am stärksten differierenden Werte. **Für die meisten Stoffe ist $C$ nahezu 3·0.** Dies ist für unsere spätern Überlegungen wichtig.

Betrachten wir nun die Formel (1) für unsern Fall und setzen statt der Partialdrucke den Dissociationsgrad $x$ des Stoffes $AB$ ein, so wird für den Fall, dass kein Überschuss eines der Dissociationsprodukte vorhanden ist, wenn wir mit $P$ den Gesamtdruck, mit $p_1$ den Partialdruck von $AB$ und $p_2$ den von $A$, resp. $B$ bezeichnen:

$$K' = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{und} \quad p_1 = P\frac{1-x}{1+x}; \quad p_2 = P\frac{x}{1+x};$$

[1]) Vgl. Nernst, loc. cit.

somit:
$$K' = \frac{1-x^2}{x^2 P}$$

und: $$\log \frac{1-x^2}{x^2 P} = -\frac{Q_0}{4{\cdot}571\,T} + \frac{\Sigma \nu (\alpha + R)}{R} \log T + \frac{\Sigma \nu \beta}{4{\cdot}571} T + \Sigma \nu C.$$

Für $\Sigma \nu (\alpha + R)$ können wir mit Nernst $\Sigma \nu C_p^0 = \Sigma \nu\, 3{\cdot}5$ setzen. Nun ist für Reaktionen nach unserm Schema:

$$AB \rightarrow A + B$$

$\Sigma \nu = -1$, somit können wir für $\frac{\Sigma \nu (\alpha + R)}{R} = -1{\cdot}75$ setzen. Da wir ferner in unserm Fall über den Wert von $\beta$ garnicht informiert sind, und dieses Glied ja auch nur die Rolle eines Korrektionsgliedes spielt, können wir dasselbe in erster Annäherung vernachlässigen. Das wird umso eher erlaubt sein, wenn wir statt der Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt $Q_0$ die Dissociationswärme pro Mol $Q$ einsetzen, also eine Korrektion machen, die im entgegengesetzten Sinne wirkt. Für die Berechnung unserer Gleichgewichte gelangen wir also schliesslich zu der Formel:

$$\log \frac{1-x^2}{x^2 P} = -\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} - 1{\cdot}75 \log T + \Sigma \nu C. \qquad (2)$$

Berücksichtigen wir die einfache Beziehung[1]):

$$x = \frac{\Delta - D}{D},$$

worin $\Delta$ die Dampfdichte ohne Dissociation, $D$ die beobachtete Dampfdichte, die dem Zersetzungsgrad $x$ entspricht, ist, so kommen wir zur Berechnung der Dampfdichten schliesslich zu folgender Endformel:

$$\log \frac{\Delta(2D - \Delta)}{(\Delta - D)^2} = -\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} - 1{\cdot}75 \log T + \log P^{at} + \Sigma \nu C. \qquad (3)$$

Zur Prüfung dieser Formel wollen wir so verfahren, dass wir zunächst die Werte von $\Sigma \nu C$, also der Summe der chemischen Konstanten aus den Dampfdichten berechnen.

---

Leider ist die Zahl der gut ausgearbeiteten Beispiele für derartige einfache Gleichgewichte eine ausserordentlich kleine. Ich konnte nur wenige Fälle ausfindig machen, in denen die Dampfdichten über ein genügend grosses Temperaturgebiet und exakt genug untersucht waren, um die Formel einer genauen Prüfung unterziehen zu können.

[1]) Vgl. z. B. Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie 639ff.

Schon Willard Gibbs[1]) stiess auf die gleiche Schwierigkeit, als er eine der van't Hoffschen Reaktionsisochore in ihrer integrierten Form entsprechende Gleichung auf die Dampfdichten dissociierender Stoffe anwenden wollte. Dies gelang nur in wenigen Fällen bei Untersalpetersäure, Essigsäure, Ameisensäure und Phosphorpentachlorid. Im folgenden sind diese Rechnungen zitiert und auf unsere Formel und unsere Einheiten umgerechnet, soweit sie berücksichtigt werden konnten[2]). Seither sind nur wenige neue Untersuchungen auf diesem Gebiet gemacht worden, und die Anzahl der verwertbaren Fälle ist daher nur gering.

### Stickstoffdioxyd.

Die Dissociation von $N_2O_4 = 2NO_2$ ist seit den Untersuchungen von E. und L. Natanson[3]) wohl das bestuntersuchte Beispiel für unsern Fall. Die Dampfdichten von Stickstoffdioxyd wurden schon früher von Mitscherlich[4]), R. Müller[5]), Deville und Troost[6]), Naumann[7]), Playfair und Wanklyn[8]) und Troost[9]) bestimmt. Gibbs[10]) diskutierte als erster diese frühern Bestimmungen, nach ihm van't Hoff[11]) Boltzmann[12]), während E. und L. Natanson selbst[13]), Swart[14]), Schreber[15]) und Haber[16]) die Natansonschen Beobachtungen mit der Theorie der Dissociation verglichen.

---

[1]) Sillimans Amer. Journ. of Science (3) **18**, 297 und 371 (1879); ferner auch Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 208ff. Leipzig 1892.

[2]) Gibbs berechnet für jeden dieser Fälle die zwei Konstanten der Reaktionsisochore aus den Dampfdichten, setzt die jeweiligen Konstanten in seine Gleichung ein und kontrolliert die Übereinstimmung der danach berechneten Dampfdichten mit den beobachteten. Uns kommt es wesentlich auf einen Vergleich der verschiedenen Konstanten an; auf eine ausführlichere Vergleichung der aus unserer Formel berechneten und der beobachteten Dampfdichten konnte daher der Kürze halber um so eher verzichtet werden, als, wie schon Gibbs hervorhebt, ein etwaiges neues Glied mit $\log T$ (in unserer Formel das Glied $1{\cdot}75 \log T$) den Wert der Dampfdichte nur wenig alteriert.

[3]) Wied. Ann. **24**, 454 (1886); **27**, 606 (1886).

[4]) Pogg. Ann. **29**, 220 (1883). [5]) Lieb. Ann. **72**, 15 (1862).

[6]) Compt. rend. **64**, 237 (1867).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 2045 (1878).

[8]) Trans. Roy. Soc. Edinburgh **22**, 463 (1861).

[9]) Compt. rend. **86**, 1395 (1878).

[10]) Sillimans Amer. Journ. of Science **18**, 277 (1879).

[11]) Études de dynamiques chimiques Amsterdam 1884; auch Vorlesungen über theoret. Chemie, 1. Heft, S. 110ff. Braunschweig 1901.

[12]) Wied. Ann. **22**, 72 (1884). [13]) Wied. Ann. **27**, 606 (1886).

[14]) Diese Zeitschr. **7**, 120 (1891). [15]) Diese Zeitschr. **24**, 651 (1897).

[16]) Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München 1905.

Von den ältern Beobachtungen sind — zu diesem Resultate kommt auch **Gibbs** bei seiner eingehenden Kritik — nur die **Deville**- und **Troost**schen Resultate, und zwar nur die der dritten Serie ihrer Beobachtungen für derartige Rechnungen genau genug.

Legen wir die von **van't Hoff** benutzten Werte auch unserer Rechnung zugrunde, so dass für Atmosphärendruck:

$$\text{für } T_1 = 299{\cdot}7 \qquad D_1 = 2{\cdot}65 \qquad x_1 = 0{\cdot}1996$$
$$\text{für } T_2 = 384{\cdot}3 \qquad D_1 = 1{\cdot}65 \qquad x_2 = 0{\cdot}9267$$

wird, so berechnen sich die Konstanten unserer Gleichung zu $Q = -12400$, $\Sigma \nu C = -3{\cdot}3$. Die Gleichung:

$$\log \frac{1-x^2}{x^2} = -\frac{12400}{4{\cdot}571\, T} - 1{\cdot}75 \log T + \log P - 3{\cdot}3$$

gibt in der Tat die Werte von **Deville** und **Troost** mit befriedigender Genauigkeit wieder.

Was die **Natanson**schen Messungen anbelangt, so kommen E. und L. **Natanson** in einer Diskussion ihrer Resultate zu dem Ergebnis, dass sie Abweichungen von der Theorie zeigen, die durch die Versuchsfehler allein nicht zu erklären sind. **Swart** versuchte, diese Divergenzen darauf zurückzuführen, dass für die Dämpfe von $N_2O_4$ und $NO_2$ nicht die Gasgesetze, sondern die **van der Waals**sche Zustandsgleichung zugrunde gelegt werden müsste, ohne aber so vollkommene Übereinstimmung zu erzielen. Schliesslich kommt man, wie **Schreber** in einer eingehenden Diskussion der einzelnen Versuchsreihen gezeigt hat, mit Hilfe der Fehlerrechnung zu Mittelwerten der verschiedenen Beobachtungsreihen, die genügend sicher sind, um unsern Berechnungen als Grundlage zu dienen.

In der folgenden Tabelle sind $K' p_{mm}$ die von ihm angegebenen Mittelwerte für die Dissociationsisothermen, wobei wir, um auf unsere Gleichung umzurechnen, berücksichtigen müssen, dass:

$$\log \frac{1-x^2}{x^2 P} = -\log K' p_{mm} + \log 4 + \log 760\,.$$

| $T_1$ | $T_2$ | $K_1' p_1$ | $K_2' p_2$ | $\log \frac{1-x_1^2}{x_1^2 P_1 760}$ | $\log \frac{1-x_2^2}{x_2^2 P_2 760}$ | $Q$ | $\Sigma \nu C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 273·00 | 291·34 | 11·711 | 55·190 | — 0·46654 | — 1·13980 | — 12367 | — 3·2327 |
| 291·34 | 322·38 | 55·190 | 609·91 | — 1·13980 | — 2·18321 | — 13160 | — 3·8281 |
| 322·88 | 346·65 | 609·91 | 2569·7 | — 2·18321 | — 2·80783 | — 12280 | — 3·2332 |
| 346·65 | 372·78 | 2569·7 | 10165·9 | — 2·80783 | — 3·40507 | — 12250 | — 3·3163 |

Wir erhalten somit die beiden Konstanten in einer Übereinstimmung, die in Anbetracht des grossen Einflusses kleiner Versuchsfehler z. B. von kleinen Differenzen in der Temperaturbestimmung auf das

Resultat als sehr gut bezeichnet werden muss, und wir finden als Mittelwerte: $Q = -12500$ kal., $\Sigma\nu C = -3{\cdot}40$.

Berücksichtigen wir noch die aus den Deville- und Troostschen Bestimmungen, denen ja auch ein hoher Grad von Genauigkeit zukommt, abgeleiteten Werte der Konstanten, so haben wir als endgültige Werte:

$$\underline{Q = -12450} \text{ und } \underline{\Sigma\nu C = -3{\cdot}35}.$$

Aus den spezifischen Wärmen, die Berthelot und Ogier[1]) gemessen haben, berechnete van't Hoff[2]) $Q = -12500$. Die Übereinstimmung lässt also nichts zu wünschen übrig, und wir können die obigen Werte wohl als recht sicher ansehen.

## Essigsäure.

Auch dieses Beispiel ist recht gut untersucht.

Für die Dampfdichten, die der Dissociation der Doppelmoleküle in einfache Moleküle entsprechen, liegen eine Reihe von ältern brauchbaren Bestimmungen von Horstmann[3]), Cahours[4]), Naumann[5]), Playfair und Wanklyn[6]), Bineau[7]) und Troost[8]) vor, Gibbs[9]), der alle diese Bestimmungen einer eingehenden Kritik unterzogen hat, findet, dass sie sehr gut seiner folgenden Gleichung gehorchen:

$$\log \frac{2{\cdot}073(D - 2{\cdot}073)}{(4{\cdot}146 - D)^2} = \frac{3520}{T} + \log p - 11{\cdot}349.$$

Vergleichen wir mit unserer Formel (3), und berücksichtigen wir, dass Gibbs den Druck in Millimetern rechnet, so werden unsere Konstanten:

$$Q_0 = -3520 \times 4{\cdot}571 = -16090$$
$$\Sigma\nu C = -11{\cdot}349 + 1{\cdot}75 \log T + \log 4 + \log 760,$$

und da die Mitteltemperatur $T$ bei diesen Versuchen $T = 509^0$ beträgt, wird $\Sigma\nu C = -3{\cdot}12$.

Von neuern Versuchen liegen nur bei zwei verschiedenen Temperaturen vorgenommene Bestimmungen der Dampfdichte nach einem dem Dumaschen Verfahren im Prinzip gleichen durch O. Petterson und G. Ekstrand[10]) vor, aus denen sich ganz ähnliche Zahlen, nämlich $Q = -17100$; $\Sigma\nu C = -3{\cdot}71$ berechnen.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **30**, 397. [2]) Loc. cit.
[3]) Lieb. Ann. Suppl. **6**, 65. — Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1287 (1878).
[4]) Compt. rend. **20** (1845); ferner „Leçons de Chimie générale" 1856.
[5]) Lieb. Ann. **155**, 325. [6]) Trans. Roy. Soc. Edinburgh **22**, 455.
[7]) Ann. Chim. Phys. (3) **18**. [8]) Compt. rend. **86**, 1395 (1878).
[9]) Loc. cit.
[10]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1191 (1880).

Wenn wir diesen Werten dasselbe Gewicht wie den von Gibbs berechneten beilegen wollen, so ergeben sich für unsere Konstanten als Mittelwerte:

$$Q_0 = -16600; \qquad \Sigma \nu C = -3{\cdot}41.$$

## Ameisensäure.

Die Dampfdichten dieser Substanz entsprechen dem Gleichgewicht zwischen Doppelmolekülen und einfachen Molekülen. Bineau[1]) hat 1844 und 1846 eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen derselben bei Drucken unterhalb 1 Atm. vorgenommen, die von Gibbs[2]) auf ihre Übereinstimmung mit der Theorie der Dissociation geprüft wurden. Er verwirft eine Reihe von Bestimmungen, die ihm unsicher erscheinen, und findet für die andern Übereinstimmung mit der Formel:

$$\log \frac{\Delta(2D-\Delta)}{4(\Delta-D)^2} = \frac{3800}{T} + \log p_{mm} - 12{\cdot}641.$$

Vergleichen wir mit unserer Formel (3), so wären demnach die Konstanten derselben, wenn wir $T = 433$ als Mitteltemperatur der Bineauschen Versuche einsetzen:

$$Q_0 = -3800 . 4{\cdot}571 = -17370 \text{ kal.}$$

$$\Sigma \nu C = -12{\cdot}641 + 1{\cdot}75 \log T + \log 4 . 760 = -4{\cdot}54 .$$

Berücksichtigt man aber die Einwendungen Gibbs'[2]), so wird man gegenüber diesen alten Versuchen neue Bestimmungen der Dampfdichte vorziehen, die Petterson und Ekstrand[3]) für mehrere Temperaturen nach ihrer modifizierten Dumasschen Methode anscheinend sehr sorgfältig ausgeführt haben, und die sehr genau zu sein scheinen.

Verwenden wir die von ihnen erhaltenen Mittelwerte, so wird:

| $t$ | $T$ | $D$ | $x$ | $q$ | $\Sigma \nu C$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 111·59 | 384·6 | 2·383 | 0·3336 | −14775 | −2·956 |
| 214·0 | 487·0 | 1·625 | 0·9557 | | |

Diese Werte wollen wir als die endgültigen betrachten.

## Bromamylenhydrat.

Diese Substanz dissociiert nach folgender Gleichung:

$$C_5H_{10}HBr = HBr + C_5H_{10}$$

in Amylen und Bromwasserstoff. Wurtz[4]) hat zuerst die Dampfdichten, die dieser Dissociation entsprechen, bestimmt. In neuerer Zeit

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 18 (1846). [2]) Loc. cit.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1193 (1880).

[4]) Compt. rend. 60, 719 und 62, 1186.

hat dann Lemoine[1]) eine ausführliche Untersuchung über die Dampfdichten dieser Verbindung bei verschiedenen Drucken unternommen.

Ostwald[2]) gibt folgende Berechnung der Lemoineschen Werte: $K$ bedeutet hier die Gleichgewichtskonstante, $Q$ die Dissociationswärme.

| $t$ | $K$ | $Q$ |
|---|---|---|
| | für $P = 1^{at}$: | |
| 150 | — | — |
| 175 | — | — |
| 185 | 9·2 | — 44300 |
| 200 | 2·0 | — 28500 |
| 225 | 0·44 | |
| | für $P = 0{\cdot}1^{at}$: | |
| 150 | 440 | — 23600 |
| 175 | 92 | — 72200 |
| 185 | 15·7 | — 25600 |
| 200 | 6·5 | — 25100 |
| 225 | 1·72 | |

Danach scheint für die Dissociationswärme $Q = -25000$ kal. der wahrscheinlichste Wert zu sein, während Berthelot[3]) dieselbe zu $-13200$ kal. findet. Und so kommt Ostwald zum Schluss, dass die Übereinstimmung der Versuche sehr schlecht ist, und diese für eine Prüfung der Dissociationsgleichungen nicht geeignet seien.

Zu besser untereinander stimmenden Werten kommen wir aber, wenn wir die Mittelwerte aus den Versuchsreihen nehmen, die weit genug von der vollständigen Zersetzung entfernt sind, um noch für genügend genau gelten zu können. Die folgende Tabelle enthält diese Werte und die daraus berechneten Konstanten.

| $p$ | $T_1$ | $T_2$ | $x_1$ | $x_2$ | $Q$ | $\Sigma\nu C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 760 | 457 | 500 | 0·2200 | 0·5197 | — 19300 | — 3·3 |
| 228 | 457 | 500 | 0·5318 | 0·8600 | — 19240 | — 3·7 |
| 152 | 372 | 473 | 0·0458 | 0·6800 | — 19750 | — 3·7 |

Danach berechnen wir als Mittelwerte für diese Dissociation $Q = -19400$; $\Sigma\nu C = -3{\cdot}6$.

## Brom.

Bromdampf dissociiert bei hoher Temperatur nach dem Schema:

$$Br_2 = 2\,Br$$

in die einfachen Atome. V. Meyer und Züblin[4]) und Meyer und

[1]) Compt. rend. **112**, 855 (1891).
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, 491 ff.
[3]) Ann. Chim. Phys. (5) **17**, 137.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 405 (1880).

Langen[1]) verdanken wir eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen, die diese Dissociation sichergestellt haben. Für unsere Berechnungen sind sie aus dem gleichen Grunde wie die für Joddampf unbrauchbar, weil sie nach dem Victor Meyerschen Luftverdrängungsverfahren ausgeführt sind (vgl. unten).

Dagegen liegen aber hier in neuerer Zeit eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen nach der Dumasschen Methode vor, die Perman und Atkinson[2]) ausgeführt haben. Diese geben folgende Mittelwerte aus ihren Beobachtungen:

| $t$ | $T$ | $D$ | $x$ | $-Q$ | $\Sigma\nu C$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 800 | 1073 | 79·87 | 0·0016 | | |
| 850 | 1123 | 79·84 | 0·0020 | | |
| 900 | 1173 | 78·83 | 0·0148 | 57000 | − 1·7 |
| 950 | 1223 | 78·02 | 0·0253 | 52000 | − 1·7 |
| 1000 | 1273 | 76·94 | 0·0398 | 57000 | − 1·6 |
| 1050 | 1323 | 75·26 | 0·0630 | | |

Wir berechnen sonach im Mittel $Q = -55300;\ \Sigma\nu C = -1{\cdot}7$.

## Jod.

Für die Dampfdichten von Jod, die der Dissociation:

$$J_2 = 2J$$

entsprechen, liegen Bestimmungen von Troost[3]), Deville und Troost[4]), V. Meyer[5]), Meier und Crafts[6]) und schliesslich auch von H. Biltz[7]) vor.

Die Versuche von Deville und Troost und von Troost sind nach der Dumasschen Methode ausgeführt, ergeben aber nur sehr wenige (für drei Temperaturen) und untereinander sehr schlecht stimmende Werte, die jedenfalls für eine thermodynamische Berechnung viel zu ungenau sind. Von Biltz liegen zwei nach der Dumasschen Methode bestimmte Zahlen vor: bei 518 und 606° erhält er als Mittelwerte 8·733 und 8·986, während die theoretische Dichte für $J_2$ 8·78

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2769 (1882); vgl. ferner Pyroch. Untersuchungen.
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 215 (1900).
[3]) Compt. rend. **89**, 351; **91**, 54.
[4]) Compt. rend. **90**, 793.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 394 (1880).
[6]) Compt. rend. **92**, 39; auch Ann. Chim. Phys. (5) **26**, 347.
[7]) Diese Zeitschr. **2**, 934 (1888).

ist. Auch diese Zahlen lassen sich für die Berechnung der Dissociation nicht verwerten.

Es bleiben somit nur die Versuche von V. Meyer und von F. Meier und Crafts, die nach dem Luftverdrängungsverfahren ausgeführt sind[1]), zu berücksichtigen. Boltzmann[2]) berechnet aus den letztern Versuchen für die Formel:

$$\frac{q^2}{1-q^2} = \frac{at}{p} 10^{-\frac{b}{t}},$$

worin $q$ das Verhältnis der Zahl der zersetzten $J_2$-Moleküle zu der Zahl der vor der Dissociation vorhandenen bedeutet:

$$b = 6300, \qquad \frac{a}{p} = 2{\cdot}617.$$

Danach würden auf unsere Konstanten umgerechnet:

$$\underline{Q = -28830 \text{ kal.}} \quad \text{und:} \quad \Sigma\nu C = \underline{+2{\cdot}1},$$

also ein positiver Wert für die Integrationskonstante resultieren. Ganz ähnliche Werte ergeben sich durch Umrechnung der von Planck[3]) aus den gleichen Versuchen berechneten Zahlen.

Nun hat aber schon V. Meyer[4]) selbst gezeigt, dass man allgemein aus den nach dem Luftverdrängungsverfahren erhaltenen Zahlen für die Dampfdichten keinesfalls quantitativ richtige Werte für die Dissociation ableiten kann. Je nach Form und Grösse der Birne, und je nach der Menge und dem Diffusionskoeffizienten des beigemengten indifferenten Gases werden die erhaltenen Zahlen variieren.

Aus Versuchsreihen, wie aus denen von Meier und Crafts, die über ein grösseres Intervall in genau gleicher Weise ausgeführte Versuche umfassen, wird man trotzdem für die Konstanten untereinander übereinstimmende Werte erhalten können, aber diese Werte sind rein zufällige. — Für die Prüfung unserer Gleichungen werden wir also auf dieses Beispiel verzichten müssen.

## Phosphorpentachlorid.

Die Dampfdichten von Phosphorpentachlorid, die dem Gleichgewicht: $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$

[1]) Von den Versuchen von Meyer und Crafts sind alle hier verwendbaren, bei denen die Dissociation schon merklich war, nach diesem Verfahren ausgeführt.

[2]) Wied. Ann. **22,** 72 (1884).

[3]) Vorlesungen über Thermodynamik (2. Aufl.) S. 208.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **21,** 201 (1888).

entsprechen, wurden von Mitscherlich[1]), Cahours[2]), Wurtz[3]) und Troost und Hautefeuille[4]) bestimmt und von Gibbs[5]) und Wegscheider[6]) berechnet. Wegscheider benutzt gleichfalls die Gibbssche Gleichung:

$$\log \frac{3{\cdot}6(D-3{\cdot}6)}{(7{\cdot}2-D)^2} = \frac{5441}{T} + \log p - 14{\cdot}353\,,$$

woraus sich $Q = -24900$; $\Sigma \nu C = -5{\cdot}8$ berechnen würde.

Man muss aber hier besonders vorsichtig sein, da, wie schon Gibbs bemerkt, die Beobachtungen gerade in diesem Falle untereinander Unstimmigkeiten zeigen, wohl auch, „weil der grosse Wert der Dichte sie für den Einfluss von kleinen Verunreinigungen der Substanz sehr empfindlich macht“. Wie namentlich aus der graphischen Darstellung aller Versuchsergebnisse hervorgeht, verdienen die Werte Cahours gegenüber denen von Wurtz und Troost, das meiste Vertrauen. Danach ist:

| $t$ | $T$ | $x$ | $-Q$ | $\Sigma\nu C$ |
|---|---|---|---|---|
| 230 | 503 | 0·68 | | |
| | | | 17200 | −3·67 |
| 250 | 523 | 0·80 | | |
| | | | 19700 | −3·73 |
| 327 | 600 | 0·98 | | |

Somit im Mittel $Q = -18500$; $\Sigma\nu C = -3{\cdot}70$.

## Chlorwasserstoffmethyläther.

Die Dissociation dieser Verbindung $(CH_3)_2O\,.\,HCl$, in Äther und Chlorwasserstoff:

$$(CH_3)_2O\,.\,HCl = (CH_3)_2O + HCl$$

hat Friedel[7]) eingehend untersucht. Ostwald[8]), Swart[9]) und Wegscheider[10]) haben die Versuche von Friedel durchgerechnet. Friedel verfuhr nach mehrern Methoden. In einer ersten Versuchsreihe hat er aus einer gemessenen Menge Dampf von bekanntem $Cl$-Gehalt den

[1]) Pogg. Ann. **29**, 221 (1833).
[2]) Compt. rend. **21**, 625 (1845).
[3]) Compt. rend. **76**, 601 (1873).
[4]) Compt. rend. **83**, 977 (1876).
[5]) Loc. cit.
[6]) Sitzungsber. der Wiener Akademie **108**, IIa, 119.
[7]) Bull. de la Soc. chim. **1**, 386 (1875); **2**, 281 (1876).
[8]) Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, 491 ff.
[9]) Diese Zeitschr. **7**, 120 (1891).
[10]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **108**, IIa, 119.

Wasserstoff durch festes Alkali entfernt; in einer zweiten Versuchsreihe misst er die Volumenverminderung von gemessenen Volumina von Methyläthergas und Chlorwasserstoff, während er in einer dritten Versuchsreihe nach der Hofmannschen Methode die Dampfdichte bestimmt.

Sehr genau waren diese Bestimmungen nicht durchführbar, weil die Verbindung schon knapp über ihrem Siedepunkt fast vollständig dissociiert ist. Man wird also keine besonders gute Übereinstimmung von Rechnung und Versuchen erwarten dürfen.

Berechnen wir mit Swart aus Versuchen, wo kein Überschuss einer der Dissociationsprodukte vorhanden war:

$$\frac{Q}{R} = 4284 \quad \text{und:} \quad \frac{p\left(2\frac{D}{\Delta}-1\right)}{\left(1-\frac{D}{\Delta}\right)^2} = 1740 \text{ für } T = 293^0,$$

so wird: $Q_0 = 8500$ kal. und: $\Sigma\nu C = -2{\cdot}389$.

---

Ausser den hier berechneten Beispielen sind noch für eine Reihe von weitern Verbindungen, die nach dem obigen Schema dissociieren, Dampfdichtebestimmungen ausgeführt worden. Eine Reihe davon sind für unsere Berechnungen aus denselben Gründen, wie der Fall von Jod, nicht zu verwerten, weil sie nach dem Gasverdrängungsverfahren ausgeführt wurden. Hierher gehören die Dampfdichtebestimmungen von Phosphor[1]), von Aluminiumchlorid[2]) und Galliumchlorid[3]), von Chlor[4]) usw. In andern Fällen liegt das Gleichgewicht zu sehr nach der einen Seite hin, die Verbindung ist über ihrem Siedepunkt schon fast völlig dissociiert, oder es ist das Intervall, in welchem die Dissociation untersucht wurde, zu klein. Solche Fälle sind die von Ammoniumchlorid[5]), Ammoniumbromid[6]), Chloralhydrat[7]), Bromphosphonium[8]), Aluminium-

---

[1]) Mensching und V. Meyer, Nachrichten der Göttinger Gesellschaft der Wissensch. 1887, 258.

[2]) Friedel und Crafts, Compt. rend. **106**, 1764 und Nilson und Petterson, Journ. f. prakt. Chemie (3) **33**.

[3]) Nilson und Petterson, Diese Zeitschr. **4**, 208 (1889).

[4]) V. Meyer und Langen, „Pyrochemische Untersuchungen".

[5]) Pullings und Gardoni, Chem. News 1891, 80—81.

[6]) Deville und Troost, Lieb. Ann. **127**, 279.

[7]) Würtz, Compt. rend. **86**, 1170 und die folgenden Jahrgg. der Compt. rend.

[8]) Deville und Troost, Lieb. Ann. **127**, 279.

methyl und Aluminiumäthyl[1]), Chloräthylat[2]), Jodmethyl und Jodäthyl[3]), Hydrazinhydrat[4]), Monochloressigsäure[5]), Schwefelsäure, Jodwasserstoffamylen usw.

Da ein kleiner Fehler bei der Bestimmung der Dampfdichten dissociierender Stoffe sehr stark ins Gewicht fällt, wird man nur sehr exakte Untersuchungen verwerten können, und man wird sich daher mit den oben berechneten Werten begnügen müssen.

---

Um die Richtigkeit der Formel (2) zu kontrollieren, wäre der nächstliegende Weg, die einzelnen $C$-Werte der reagierenden Molekülgattungen zu bestimmen, und die Übereinstimmung mit den berechneten Werten für $\Sigma \nu C$ zu prüfen. Diesen Weg kann man aber nicht einschlagen. Bei den meisten der untersuchten Gleichgewichte wird es gar nicht möglich sein, die $C$-Werte direkt zu bestimmen, so z. B. für die Atome von Brom oder die einfachen Moleküle der Essigsäure. In andern Fällen sind die Dampfdruckdaten bisher noch nicht vorhanden, um daraus die Werte für die einzelnen Integrationskonstanten $C$ abzuleiten.

Eine Prüfung der Nernstschen Formel aber ergibt sich durch folgende Überlegung: Die von Nernst berechneten $C$-Werte liegen alle in der Nähe von 3·0. Geht nun die Reaktion:

$$AB \rightarrow A + B$$

vor sich, so muss sonach unsere Konstante $\Sigma \nu C$ nahezu — 3 werden.

Die folgende Tabelle gibt eine Überprüfung dieser Beziehung:

| Substanz | Reaktion | $Q$ | $\Sigma \nu C$ |
|---|---|---|---|
| Chlorwasserstoffmethyläther | $(CH_3)_2O.HCl = HCl + (CH_3)_2O$ | — 8500 | — 2·39 |
| $N_2O_4$ | $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ | — 12450 | — 3·35 |
| Ameisensäure | Zerfall in einfache Moleküle | — 14780 | — 2·96 |
| Essigsäure | " | — 16600 | — 3·41 |
| $PCl_5$ | $PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$ | — 18500 | — 3·7 |
| Bromamylenhydrat | $C_5H_{10}HBr = HBr + C_5H_{10}$ | — 19400 | — 3·6 |
| $Br_2$ | $Br_2 \rightarrow 2Br$ | — 55300 | — 1·7 |

[1]) Roux und Luise, Bull. Soc. Chim. (3) **50**, 501 (1880).
[2]) Ramsay und Young, Journ. Chem. Soc. **49**, 685.
[3]) Buckton und Odding, Proc. Roy. Soc. **14**, 19 (1865).
[4]) Scott, Journ. f. prakt. Chemie **42**, 521 (1890).
[5]) Cahours, Ann. Chim. Soc. **128**, 68.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, ist also in der Tat im Mittel die Dissociationskonstante:

$$\Sigma \nu C = -3$$

bei allen nach obigem einfachen Schema dissociierenden Verbindungen.

---

Ausgehend von der Nernstschen Gleichung (2), wird es nun anderseits auch möglich sein, indem bei Reaktionen nach dem einfachen Schema: $AB \rightarrow A + B$

$\Sigma \nu C = -3$ gesetzt wird, für alle nach diesem Schema dissociierenden Substanzen, die Dampfdichten bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen, wenn die Zersetzungswärme bekannt ist.

Berechnen wir die absoluten Temperaturen $T_1$, bei denen die Spaltung gerade zur Hälfte eingetreten ist, wo also $x = 0{\cdot}5$ wird, nach der Nernstschen Gleichung, so reduziert sich diese zu:

$$-\frac{Q}{4{\cdot}571\,T_1} - 1{\cdot}75 \log T_1 = 3 + \log 3 - \log P^{at}\,. \qquad (4)$$

Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

| Dissociation von | $-Q$ | $P^{at}$ | $T_1$ beobachtet | $T_1$ berechnet |
|---|---|---|---|---|
| $N_2O_4$ | 12450 | $\frac{497{\cdot}5}{760}$ | 323 | 340 |
| Ameisensäure | 14780 | 1 | 410 | 410 |
| Essigsäure | 16600 | 1 | 425 | 450 |
| $PCl_5$ | 18500 | 1 | 480 | 500 |
| Bromamylenhydrat | 19400 | 1 | 483 | 525 |
| Bromamylenhydrat | 19400 | 0·1 | 462 | 470 |

Für die Spaltung von $Br_2$, die bis zu $x = 0{\cdot}5$ nicht untersucht ist, berechnen wir die Temperatur, die einer Zersetzung $x = 0{\cdot}1$ entspricht.

| | $Q$ | $p$ mm | $T_2$ (beob.) | $T_2$ (ber.) |
|---|---|---|---|---|
| $Br_2 \rightarrow 2Br$ | 55300 | 342·0 | 1300° | 1350° |

Es ist also in der Tat möglich, die Dampfdichten nach der in erster Annäherung gültigen Gleichung (4) aus den Wärmetönungen zu berechnen.

---

Es wird nun von Interesse sein, für Substanzen von verschiedener Dissociationswärme einen Überblick über die Temperaturen zu geben,

bei denen dieselben unter Atmosphärendruck eben zur Hälfte gespalten sind. Das geschieht in folgender, aus der Gleichung (4) berechneten Tabelle.

| $Q$ | $T_1$ |
|---|---|
| − 10000 | 281° |
| − 20000 | 531° |
| − 30000 | 770° |
| − 50000 | 1231° |
| − 100000 | 2335° |
| − 150000 | 3400° |
| − 200000 | 4450° |

Danach sind also für Substanzen von grosser Dissociationswärme ganz ausserordentlich hohe Temperaturen notwendig, um halbe Spaltung zu erreichen. Umgekehrt können wir aus der Tabelle schliessen, dass, wenn $O_2$ oder $H_2$ bei sehr hohen Temperaturen, wie zu vermuten, sich in Atome spalten, es sich dabei um ausserordentlich grosse Affinitäten handelt, mit denen z. B. zwei $H$-Atome zu $H_2$ reagieren.

Jedenfalls gibt die obige Tabelle einen ungefähren Massstab für die Temperaturen, bei denen die Dissociation eines Stoffes, dessen Zersetzungswärme bekannt ist, eintritt.

---

## Anhang.

### Zur Berechnung der Dissociationstemperatur in heterogenen Systemen.

Anschliessend an obige Berechnungen mögen hier noch einige Anwendungen der Nernstschen Gleichungen auf heterogene Systeme angefügt werden.

Für heterogene Gleichgewichte geht, wie Nernst[1]) abgeleitet hat, Gleichung (1) in erster Annäherung in die Formel über:

$$\log p = -\frac{Q'}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + C. \qquad (5)$$

worin $Q'$ die Dissociationswärme pro Mol bei konstantem Druck und Zimmertemperatur, $p$ den Dissociationsdruck bedeutet.

Betrachten wir zunächst nur die Dissociation von Carbonaten, so haben wir für die Integrationskonstante den Wert $C = 3{\cdot}2$ für Kohlensäure einzusetzen und erhalten dann als allgemeine Näherungsformel für Carbonate:

$$\log p = -\frac{Q'}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}2\,.$$

---

[1]) Loc. cit.

Für die Dissociationstemperatur $T_1$, d. h. die Temperatur, für welche der Dissociationsdruck $p$ gleich einer Atmosphäre wird[1]), gilt also für Carbonate die Gleichung:

$$\frac{Q'}{4{\cdot}571\,T_1} = 3{\cdot}2 + 1{\cdot}75 \log T_1. \tag{6}$$

Nur für ein beschränktes Temperaturintervall geht diese Regel in die Le Chatelier-Fourcrandsche über, wonach $\frac{Q'}{T_1}$ nahe 32 ist, die also, wie schon Nernst gezeigt hat, nur eine Zufallregel ist.

Dass die Gleichung (6) tatsächlich mit der Erfahrung übereinstimmt, auch dort wo die Le Chatelier-Fourcrandsche Regel grosse Unstimmigkeiten zeigt, das geht aus folgender Tabelle hervor, in der für alle bisher untersuchten Carbonate die beobachteten Werte der Dissociationstemperatur mit den nach der Fourcrandschen Regel und dann nach der Nernstschen Näherungsgleichung (6) berechneten Werten verglichen sind:

| Substanz | $Q'$ | $T_1' = \frac{Q'}{32}$ | $T_1$ beobachtet | $T_1$ nach Gleich. (6) berechnet | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|
| $AgCO_3$ | 20060 | 627° | 498° | 548° | *Joulin*[2]) |
| $PbCO_3$ | 22580 | 706° | 575° | 610° | *Colson*[3]) |
| $MnCO_3$ | 23500 | 741° | ca. 600° | 632° | *Joulin*[2]) |
| $CaCO_3$[5]) | 42520 | 1329° | 1098° | 1091° | *Brill*[4]) |
| $SrCO_3$ | 55770 | 1743° | 1428° | 1403° | *Brill*[4]) |

Zu dieser Tabelle ist noch folgendes zu bemerken: Die $Q'$-Werte sind nach Jul. Thomsen[6]) eingesetzt. Der Wert von $T_1$ für $PbCO_3$ ist aus den Colsonschen Messungen der Dissociationsdrucke durch eine geringe Extrapolation abgeleitet. Die Messungen von Finkelstein[7]) über die Dissociation von $BaCO_3$ konnten hier nicht herangezogen werden, da $BaCO_3$ bei der Dissociationstemperatur schon geschmolzen ist, der Dissociationsgrad somit nicht definiert ist, und aus diesen Mes-

[1]) Vgl. Brill, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 275.

[2]) Ann. Chim. Phys. [4] **30**, 278 (1873).

[3]) Compt. rend. **140**, 865 (1905).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 279.

[5]) Dieses Beispiel vergl. auch bei Nernst, loc. cit.

[6]) „Thermochemische Untersuchungen". Berlin 1906. Nur für $MnCO_3$, für das sich aus den Thomsenschen Daten die Dissociationswärme nicht berechnen lässt, ist $Q'$ nach Berthelot, „Thermochimie" 1897, II, 265 eingesetzt.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1586 (1906).

sungen in keiner Weise hervorgeht, dass es sich bei den „basischen Carbonaten" nicht um Lösungen oder eutektische Gemenge handelt.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, gibt die aus den Nernstschen Gleichungen abgeleitete Näherungsformel die Beobachtungen in der Tat gut wieder.

---

Vergleicht man die J. Thomsenschen Werte für die Dissociationswärmen der Carbonate und der Nitrate der gleichen Elemente, wie dies in der folgenden Tabelle geschieht, so fällt es auf, dass die Dissociationswärmen für die Nitrate erheblich höher sind, trotzdem sich dieselben erfahrungsgemäss bei viel niedrigerer Temperatur zersetzen als die Carbonate.

| | Carbonate $Q'$ | Nitrate $Q'$ |
|---|---|---|
| *Pb* | 22580 | 57810 |
| *Ca* | 42520 | 74350 |
| *Sr* | 55770 | 94030 |
| *Ba* | 62200 | 104650 |

Vollständig quantitativ lässt sich das nach den obigen Formeln erklären, da wir für die Dissociation der Nitrate, die nach dem Schema:

$$\overset{II}{R}(NO_3)_2 = 2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_2 + \overset{II}{R}O$$

zerfallen, statt $C$ in Gleichung (5) $\Sigma\nu C$ die Summe der Integrationskonstanten für die gasförmigen Moleküle zu setzen haben. In unserm Fall also die Summe der Integrationskonstanten für $2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_2$, oder wenn wir wie in dem unten angegebenen Beispiel annehmen können, dass der Zerfall $2\,NO_2 = 2\,NO + O_2$ schon weit vorgeschritten ist[1]), $\Sigma\nu C$ für $2\,NO + {}^3/_2\,O_2$. Nach den von Nernst aus den Dampfdrucken ermittelten Werten können wir für $NO$ $C = 3{\cdot}7$, für $O_2$ $C = 2{\cdot}8$ annehmen, es wird dann $\Sigma\nu C = 11{\cdot}6$, und wir haben als Näherungsformel für die Dissociationstemperatur $T_1$ der Nitrate:

$$\frac{Q'}{4{\cdot}571\,T_1} = 11{\cdot}6 + 1{\cdot}75 \log T_1. \qquad (7)$$

Für Bleinitrat hat Baekeland[2]) die Dissociationsdrucke bestimmt. Wir interpolieren aus diesen Zahlen die Dissociationstemperatur:

$$\underline{T_1 = 680^0}.$$

[1]) Vgl. Richardson, Journ. Chem. Soc. **51**, 397.

[2]) Amer. Chem. Journ. **26**, 391.

Dagegen berechnet sich nach Gleichung (7), für $Q' = 57810$ kal. eingesetzt:

$$\underline{T_1 = 750^\circ.}$$

Während also die Forcrandsche Regel für diesen Fall völlig versagt, erlauben die aus der Nernstschen Theorie abgeleiteten Näherungsformeln auch hier eine annähernd genaue Berechnung des Gleichgewichts.

## Zusammenfassung.

Die Formel:

$$\log \frac{1 - x^2}{x^2 . P} = - \frac{Q}{4{\cdot}571\,T} - 1{\cdot}75 \log T - 3,$$

die sich mit gewissen Vernachlässigungen als Annäherungsformel aus der Nernstschen Theorie für die Dampfdichten einfach dissociierender Stoffe ergibt, erlaubt, wie an allen bisher untersuchten Beispielen gezeigt wird, die Temperaturen, bei denen ein bestimmter Dissociationsgrad $x$ erreicht wird, in hinreichender Übereinstimmung zu berechnen.

An einer Reihe von neuen Beispielen wird ferner die Nernstsche Gleichung für heterogene Gleichgewichte:

$$\log p = - \frac{Q'}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + C$$

geprüft und gezeigt, dass sie erlaubt, die Dissociationstemperaturen von Carbonaten und Nitraten genügend genau zu berechnen.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse an derselben wärmstens danken.

Berlin, Institut für physikalische Chemie, Juli 1906.

# Über das Prinzip der optischen Superposition. II.

Von

**M. A. Rosanoff**[1]).

(Beitrag aus dem Havemeyer Chemical Laboratory der Universität New-York.)

In einer frühern Veröffentlichung[2]) habe ich unlängst gezeigt, dass das allgemein anerkannte Prinzip der optischen Superposition wahrscheinlich völlig unrichtig ist, und dass unsere jetzige Kenntnis über das Drehungsvermögen asymmetrischer Kohlenstoffatome durch den folgenden Satz zusammengefasst wird: Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hängt von der Zusammensetzung, der Konstitution und der **Konfiguration** seiner vier Gruppen ab.

Wie ich schon früher bemerkt habe, sind Daten, welche wirklich Licht auf die vielfach missverstandene Frage der optischen Superposition werfen können, nur spärlich vorhanden. Das neue experimentelle Material, das ich zu liefern gedenke, steht noch nicht zur Verfügung. Inzwischen möchte ich meine erste Abhandlung mit einem wichtigen Zusatz versehen.

Guye und Goudet[3]) haben die Frage der optischen Superposition an dem interessanten Falle der Diamylester der Divalerylweinsäuren untersucht, die sechs asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Die mitgeteilten Zahlen sind die folgenden:

| | |
|---|---|
| *l*-Amyl-*r*-valeryl-*r*-tartrat[4]) | $[\alpha]_D$ = 2·44° |
| *r*- „ -*d*- „ -*r*- „ | 3·48° |
| *r*- „ -*r*- „ -*d*- „ | 6·42° |
| | Summe 12·34° |

Anderseits gab eine direkte Bestimmung:

| | |
|---|---|
| *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat | $[\alpha]_D$ = 11·32° |

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Diese Zeitschr. **56**, 565 (1906). Zu den dort angeführten Literaturnachweisen ist noch hinzuzufügen: Percy Frankland und Price, Trans. Chem. Soc. London 1897, S. 266—268.

[3]) Compt. rend. **122**, 932 (1896).

[4]) *r* bedeutet racemisch.

Die Übereinstimmung könnte auf den ersten Blick als „gerade ausreichend“ erscheinen. Ein näheres Studium offenbart indessen die Tatsache, dass keinesfalls Übereinstimmung besteht, und dass die Beobachtung sehr gegen die Annahme der algebraischen Superposition und für das von mir an seiner statt vorgeschlagene Prinzip spricht.

Betrachten wir nacheinander die ersten drei Beobachtungen, so finden wir, dass in der ersten ein 1 dm-Rohr mit *l*-Amyl-*r*-valeryl-*r*-tartrat gefüllt war. Dieses war indessen augenscheinlich nicht eine einzige Substanz, sondern ein Gemisch aus den folgenden Bestandteilen:

1. *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat
2. *l*- „ -*d*- „ -*l*- „
3. *l*- „ -*l*- „ -*d*- „
4. *l*- „ -*l*- „ -*l*- „

In ähnlicher Weise war das *r*-Amyl-*d*-valeryl-*r*-tartrat folgendermassen zusammengesetzt:

5. *d*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat
6. *l*- „ -*d*- „ -*d*- „
7. *d*- „ -*d*- „ -*l*- „
8. *l*- „ -*d*- „ -*l*- „

Endlich war das *r*-Amyl-*r*-valeryl-*d*-tartrat wie folgt zusammengesetzt:

9. *d*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat
10. *d*- „ -*l*- „ -*d*- „
11. *l*- „ -*d*- „ -*d*- „
12. *l*- „ -*l*- „ -*d*- „

Jeden dieser Bestandteile kann man sich als ein Viertel des 1 dm-Rohres einnehmend vorstellen, und da die Antipodenpaare 2 und 10, 3 und 7, 4 und 5 überhaupt kein Drehungsvermögen haben, so wurde die algebraische Summe der Drehungen der 12 Substanzen in Wirklichkeit durch die folgenden Mengen hervorgebracht:

a. $^3/_4$ eines dm-Rohres gefüllt mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat (Nr. 1, 6 und 11),
b. $^1/_4$ eines dm-Rohres gefüllt mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*l*-tartrat (Nr. 8),
c. $^1/_4$ eines dm-Rohres gefüllt mit *d*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat (Nr. 9),
d. $^1/_4$ eines dm-Rohres gefüllt mit *l*-Amyl-*l*-valeryl-*d*-tartrat (Nr. 12).

Die Summe der Drehungen *a*, *b*, *c* und *d* wird mit der Drehung eines dm-Rohres voll mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat verglichen. Diese letztere Substanz ergab $[\alpha]_D = 11{\cdot}32^0$. Eine zu drei Viertel damit gefüllte dm-Röhre würde $8{\cdot}49^0$ ergeben.

Nun zeigen eine grosse Anzahl von Versuchen von Guye und Walden, dass der Einfluss von als Lösungsmittel anwesenden Racematgemischen sich auf $0{\cdot}28^0$ **pro 1 dm-Rohr** (nota bene!) beläuft, oder

auf 0·21° für drei Viertel eines solchen Rohres. Addieren[1]) wir diese Korrektion zu 8·49°, so erhalten wir 8·70° als die von *a* herrührende Drehung; und wenn wir diesen Wert von 12·34° (der gesamten von *a*, *b*, *c* und *d* hervorgebrachten Drehung) abziehen, so erhalten wir 3·64° als die auf *b*, *c* und *d* entfallende Rotation.

Um kurz zu wiederholen: Die Drehung, hervorgebracht durch die Substanzen 1 bis 12, sollte gleich sein der Drehung eines dm-Rohres, gefüllt mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat. Die Drehungen, welche von den Nummern 2, 10, 3, 7, 4, 5, 1, 6 und 11 zusammen hervorgebracht werden (welche praktisch identisch sind mit derjenigen von $^3/_4$ eines dm-Rohres, gefüllt mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat), berechnet sich zu höchstens 8·70°. Demnach bleibt für die Nummern 8, 9 und 12 zusammen eine Drehung von 3·64° übrig.

Wenn nun das Prinzip der optischen Superposition zuträfe, so müsste diese letztere Drehung gleich derjenigen sein, welche durch $^1/_4$ eines mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat gefüllten dm-Rohres hervorgebracht wird[2]). Um unsere Zahlen auf diejenige Menge zu beziehen, welche in der Regel für derartige Vergleiche benutzt wird, nämlich auf ein dm-Rohr, multiplizieren wir den Wert 3·64° mit 4 und erhalten 14·56°. Wir haben demnach:

I. Die Rotation hervorgebracht durch eine Mischung, die, nach dem Prinzip der Superposition gleich sein sollte der Drehung eines dm-Rohres gefüllt mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat 14·56°.

II. Tatsächliche Drehung eines dm-Rohres gefüllt mit *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat 11·32°.

Der Unterschied pro 1 dm-Rohr ist demnach **3·24°**. Im Vergleich mit den gewöhnlichen Unterschieden in solchen Fällen von ungefähr 0·28° pro dm-Rohr, hervorgebracht durch die rein physikalischen Einflüsse der Lösungsmittel, ist ein Unterschied von 3·24° ganz enorm[3]).

Die Schlussfolgerung ist klar: Das Prinzip der algebraischen Superposition ist falsch.

---

[1]) Der Einfluss der Racematgemische ist ungefähr ebensohäufig positiv wie negativ. Die Annahme, dass im vorliegenden Falle 0·21 zugezählt werden muss, ist für das Gesetz der optischen Superposition die günstigere.

[2]) Die Drehung der andern Bestandteile steht in keinerlei Beziehung zu dem Prinzip der Superposition.

[3]) Wenn die Korrektion für den Einfluss der Racematlösungsmittel gleich — 0·21 anstatt + 0·21 gesetzt worden wäre (siehe oben), würde der Unterschied nahezu 5° betragen.

New-York, September 1906.

# Ist es erlaubt, aus einer gefundenen anomalen Siedepunktserhöhung einer verdünnten Lösung auf den Molekularzustand des Lösungsmittels zu schliessen?

Von

**J. J. van Laar.**

Wir wissen schon seit den ersten Anfängen der neuern Theorien über verdünnte Lösungen, dass obenstehende Frage verneinend beantwortet werden muss. Denn in der Grenzformel:

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{R T_0^2}{Q_0} \frac{n}{N},$$

wo $Q_0$ die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels ist bei der Siedetemperatur $T_0$ unter dem gegebenen Druck $p$, kann man aus einer z. B. zweimal zu gross gefundenen Siedepunktserhöhung $\Delta T$ wohl schliessen, dass $n$, die Anzahl g-Mol. der gelösten Substanz zweimal grösser genommen werden soll (dass z. B. in einer verdünnten Lösung das $KCl$ nicht als solches, sondern als $K + Cl$ gegenwärtig ist), aber **niemals,** dass $N$, die Anzahl g-Mol. des Lösungsmittels zweimal kleiner genommen werden soll, was z. B. auf Association hindeuten würde.

Denn bezieht sich $N$ z. B. auf 1 g-Mol. = 18 g Wasser, so bezieht sich auch $Q_0$ auf 1 g-Mol. = 18 g Wasser. Und bezieht sich $N$ auf 1 Liter = 1000 g $H_2O$, so bezieht sich $Q_0$ ebenfalls auf 1000 g $H_2O$. Wäre also das Lösungsmittel $H_2O$ z. B. vollständig zu Doppelmolekülen associiert, so wäre zwar $N$ zweimal kleiner, aber $Q_0$ würde sich jetzt auf die doppelte Menge, nämlich 36 g beziehen, so dass das Produkt $Q_0 N$ ungeändert bliebe.

Bei verdünnten Lösungen kann man also niemals auf Grund der van 't Hoffschen Grenzformel einige Aussagen machen über den

Molekularzustand des Lösungsmittels. Nur bei sehr konzentrierten Lösungen würde dieses einigermassen möglich sein, denn die — allerdings nicht einfache — Theorie lehrt, dass der Einfluss des Molekularzustandes des Lösungsmittels erst in Gliedern mit der zweiten und höhern Potenzen von $\frac{n}{N}$ seinen Ausdruck findet.

Das obige ist bekannt genug, aber dennoch schliesst Hunter[1]) aus einer dreimal zu hoch gefundenen Siedepunktserhöhung des flüssigen $O_2$ durch $1{\cdot}9\,\%$ $C_2H_4$, dass der Sauerstoff (das Lösungsmittel) zu $(O_2)_3$ associiert sei!

Eine Dissociation des gelösten $C_2H_4$ in drei Moleküle ist natürlich ausgeschlossen, und auch die Annahme, dass der Dampf nicht nur $O_2$, sondern auch zweifelsohne $C_2H_4$ enthalten wird, kann nicht zur Erklärung der gefundenen Tatsache dienen. Denn alsdann würde die Siedepunktserhöhung kleiner als die normale gefunden werden müssen, und nicht grösser.

$C_2H_6$ in $O_2$ gelöst, gibt eine ganz normale Erhöhung, und es bleibt also bis auf weiteres rätselhaft, dass — nach Hunters Versuchen — $C_2H_4$ einen dreimal zu hohen Wert ergibt. Jedenfalls ist aber eine etwaige Schlussfolgerung auf irgend eine Aggregation des Lösungsmittels $O_2$ völlig unstatthaft.

2. November 1906.

---

**Nachtrag.** Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass die vielmals erörterte Frage, ob in den Grenzformeln $\frac{n}{N}$ oder $\frac{n}{N+n}$ stehen soll, keinerlei Sinn hat. Denn erstens steht in den genauen Formeln, welche sich auf beliebige — nicht verdünnte — Lösungen beziehen, $-\log(1-x)$, d. h. $-\log\frac{N}{N+n} = -\log\frac{1}{1+n/N} = \log\left(1+\frac{n}{N}\right)$ $= \frac{n}{N} - \frac{1}{2}\left(\frac{n}{N}\right)^2 + \cdots$, so dass es keinen Sinn hat, $\frac{n}{N}$ durch $\frac{n}{N+n}$ zu ersetzen, wenn man die weitern Glieder der Entwicklung des log vernachlässigt. Aber zweitens fügen sich bei nichtverdünnten Lösungen zu $-\log(1-x)$ noch andere Glieder von der Ordnung $x^2$ usw., welche sich auf die Wechselwirkung der beiden Komponenten beziehen. Und drittens nimmt auch das logarithmische Glied eine weit kompliziertere

[1]) Aggregation of liquified Gases: Journ. Phys. Chim. **10**, Nr. 5 (März 1905).

Gestalt an, wenn die beiden Komponenten der Lösung zusammengesetzt sind — wenn sich z. B. die gelöste Substanz elektrolytisch dissociiert, und die Moleküle des Lösungsmittels sich associieren. Auch das gibt sich in den Gliedern mit $x^2$ usw. kund.

Die Ausdrücke werden also im allgemeinen so kompliziert, dass die Einführung in den Grenzformeln von $\frac{n}{N+n}$ statt $\frac{n}{N}$ nicht die mindeste Bedeutung hat.

In allen Grenzformeln soll somit unbedingt $\frac{n}{N}$ geschrieben werden.

6. November 1906.

---

**Druckfehlerberichtigung.**

In der Atomgewichtstabelle, Diese Zeitschr. 57, sind folgende Versehen zu berichtigen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Seite, 632 | Zeile 19 von oben | muss es heissen: | *Cd* statt *Co*. |
| | „ „ | „ 23 „ „ | „ „ „ | Chrom statt Brom. |
| | „ „ | „ 24 „ „ | „ „ „ | *Cs* statt *Co*. |
| Ferner | „ 633 | „ 4 von unten | „ „ „ | „exotherm“ statt „endotherm“. |

# Autoren-Register zu Band LIV, LV, LVI und LVII.

*R* bedeutet Referat.

Abegg, R., Handbuch der anorganischen Chemie. *R.* LV. 759.
— Valenz und das periodische System, Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen. *R.* LIV. 510.
— siehe P. Mueller.
Abel, E., Ein einfacher Fall von Stufenreaktionen. LVI. 558.
— Elektromotorische Kräfte in mehrphasigen und nichtwässerigen Systemen. LVI. 612.
— G., Chemie in Küche und Haus. *R.* LVI. 256.
Aeuer, E., siehe P. Köthner.
Allen, E. T., siehe A. L. Day.
Amberger, C., siehe C. Paal.
Anschütz, R., u. G. Schröter, Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen. *R.* LV. 639.
— siehe M. Trautz.
Archibald, E. H., u. D. Mc Intosh, siehe B. D. Steele.
Arndt, K., Grundbegriffe der höhern Mathematik. *R.* LVI. 384.
Aron, H., siehe A. Rosenheim.
Aschan, O., Chemie der alizyklischen Verbindungen. *R.* LVI. 256.
Aten, A. H. W., Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Äthylacetat und Aceton. LIV. 121.
— Schmelz- und Entmischungserscheinungen beim System Methyljodid—Pyridin. LIV. 124.
— Das System: Schwefel—Chlor. LIV. 55.
Atwater, W. O., u. F. G. Benedict, A Respiration Kalorimeter. *R.* LVI. 126.
Austin, L., siehe L. Holborn.

Baeyer, A. v., Gesammelte Werke. *R.* LVI. 254.
Bakker, G., Der Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche. LVI. 95.
Baly, E. C. C., Spectroscopy. *R.* LV. 688.
— u. C. H. Desch, Ultraviolette Absorptionsspektren und physikalisch-chemische Vorgänge. LV. 485.
Barendrecht, H. P., Enzymwirkung. II. LIV. 367.
Barmwater, F., Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. III. LVI. 225.
Barschall, H., siehe J. H. van 't Hoff.
Bauer, E., Dissociationskonstanten schwacher Säuren. LVI. 215.
Baumhauer, H., Die neuere Entwicklung der Kristallographie. *R.* LV. 757.
Baur, E., Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen. *R.* LIV. 631.
Bechhold, H., u. J. Ziegler, Beeinflussbarkeit der Diffusion in Gallerten. LVI. 105.
Beckmann, E., Ebullioskopisches Verhalten aliphatischer Säuren mit anomalen Dampfdichten. LVII. 129.
— Spektrallampen V. LVII. 641.
Behn, U., u. F. Kiebitz, Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft nach Drude. *R.* LIV. 761.
Beketoff, N., Gegenseitiger Austausch bei Halogensalzgemischen durch Schmelzen. *R.* LIV. 512.
Bénard, H., siehe A. Gallotti.
Benedicks, C., Atomvolumina der seltenen Erden und das periodische System. *R.* LIV. 252.
Benedict, F. G., siehe W. O. Atwater.
Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission 1907. LVII. 626.
— des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses. LIV. 376.
Bestelmeyer, A., u. S. Valentiner, Dichte des Stickstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft. *R.* LIV. 762.
Bigelow, S. L., Synopsis of General Chemistry. *R.* LVI. 126.
Biltz, H., Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. *R* LVI. 512.
— W., Blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod. *R.* LIV. 632.
— Einwirkung arseniger Säure auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd. *R.* LIV. 638.
— Notiz zu den Arbeiten von Herrn H. C. Jones über Hydrate. LVI. 463.
— Theorie des Färbevorganges. I. Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser. *R.* LIV. 635.
Bingham, C., u. Mc Master, siehe H. C. Jones.

Bodenstein, M., Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Stock und Guttmann über die katalytische Zersetzung des Antimonwasserstoffs. *R.* LIV. 635.
— u. S. C. Lind, Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen. LVII. 168.
Bodländer, G., u. W. Eberlein, Komplexe Silbersalze. *R.* LIV. 383.
Boeke, H. E., Abnorme Erniedrigung der Umwandlungstemperatur bei Mischkristallen. LVI. 686.
Bogdan, P., Polymerisation der Flüssigkeiten. LVII. 349.
Börnstein, R., u. W. Meyerhoffer, Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen *R.* LV. 639.
Böttger, W., Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen. II. Die Löslichkeit von Silberchlorid, -bromid und rhodanid bei 100°. LVI. 83.
Braun, F., Hertzscher Gitterversuch im Gebiete der sichtbaren Strahlung. *R.* LVI. 122.
Bray, W., Halogensauerstoffverbindungen. I. und II. LIV. 463.
— III. Chlordioxyd. LIV. 569.
— IV. Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion. LIV. 731.
Bredig, G., u. G. v. Schukowsky, Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittels elektrischer Kataphorese. *R.* LIV. 638.
— P., u. M. Fortner, Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. *R.* LIV. 633.
Brill, O., Berechnung der Dampfdichten dissoziierender Substanzen. LVII. 721.
Brönstedt, J. N., Chemische Affinität. LV. 371; LVI. 645.
Brühl, J. W., Entwicklung der Spektrochemie. *R.* LV. 637.
— u. H. Schröder, Physiko-chemische Untersuchungen der Kampfocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. I. *R.* LIV. 636; II. R. LIV. 640.
Brunner, E., Berichtigung zum Thema „Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie". LV. 635.
— Elektrochemie der Jod-Sauerstoffverbindungen. LVI. 321.
Buchböck, G., Hydratation der Ionen. LV. 563.
Büchner, E. H., Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel. LIV. 665.
— Beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten: Diphenylamin und Kohlensäure. LVI. 257.
Buck, E., siehe R. Schenck.
Bunsen und Playfairs Report on the gases evolved from iron furnaces. *R.* LV. 384.
Buxton, B. H., u. Ph. Shaffer, Agglutination und verwandte Reaktionen in physikalischer Hinsicht. I. LVII. 47.
— u. O. Teague, Agglutination in physikalischer Hinsicht. II. Vergleich verschiedener Suspensionen. LVII. 64.
— siehe O. Teague.
Byk, A., Ableitungen der Phasenregel. LV. 250.

Carroll, Ch. G., u. Ch. F. Lindsay siehe H. C. Jones.
Carson, C. M., siehe A. Smith.
Centnerszwer, M., u. A. Pakalneet, Kritische Drucke der Lösungen. LV. 303.
— u. M. Zoppi, Kritische Temperaturen der Lösungen. II. Regel von Strauss und Pawlewski. LIV. 689.
— siehe P. Walden.
Charpier, G., siehe H. Gautier.
Christoff, A., Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung. LV. 622.
Chwolson, O. D., Lehrbuch der Physik. *R.* LV. 761.
Coehn, A., Das elektrochemische Verhalten des Radiums. *R.* LIV. 633.
Cone, L. H., siehe M. Gomberg.
Cooke. W. T., Das chemische Verhalten von Argon und Helium. LV. 537.
Cowles, S. C., Elektrolytische Verzinkung. *R.* LVI. 125.
Cox, A. J., Basische Quecksilbersalze. *R.* LIV. 254.
Cumming, Al. Ch., Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. II. Methylderivate der Ortho- und Metaamidbenzoesäure. LVII. 574.

Danneel, H., Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie. *R.* LVII. 640.
David, L., Ratgeber für Anfänger im Photographieren. *R.* LVII. 640.
Dawson, H. M., Einfluss der Elektrolyte auf Verteilungsphänomene. LVI. 605.
Day, A. L., u. E. T. Allen, Der Isomorphismus und die thermischen Eigenschaften der Feldspate. LIV. 1.
Denison, R. B., u. B. D. Steele, Methode zur genauen Messung von Überführungszahlen. LVII. 110.
Dennstedt, M., u. E. Voigtländer, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. *R.* LVI. 383.
Desch, C. H., siehe E. C. C. Baly.
van Dijk, G., u. J. Kunst, Das elektrochemische Äquivalent des Silbers. LV. 537.

Dorn, E., Merkwürdige Beobachtung mit Radium. *R.* LVI. 123.
Dreyer, F., u. Th. Rotarski, Einige Konstanten des *p*-Azophenetols. LIV. 353.
Duhem, P., La théorie physique, son objet et sa structure. *R.* LVI. 381.
— Les origines de la statique. *R.* LV. 636.
Dunstan, A. E., Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen. LVI. 370.
Duschak, L. H., siehe G. A. Hulett.
Dyk, W. v., Die Errichtung eines Museums von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik in München. *R.* LV. 755.

Eberlein, W., siehe G. Bodländer.
Ebert, H., Magnetische Kraftfelder. *R.* LV. 384.
Eckardt, M., siehe H. Goldschmidt.
Eder, J. M., Geschichte der Photographie. *R.* LVII. 511.
— Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik. *R.* LV. 639.
— u. E. Valenta, Unveränderlichkeit der Wellenlängen im Funken- und Bogenspektrum des Zinks. *R.* LVI. 122.
Ehrenfeld, R., Grundriss einer Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik. *R.* LVII. 128.
Ellenberger, E., siehe R. Schenck.
Emmert, B., siehe J. Tafel.
Engler, C., Aktivierung des Sauerstoffs. IX. und X: Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze. *R.* LIV. 631.
Ericson-Aurén, T., u. W. Palmaer, Auflösung von Metallen. III. LVI. 689.
Euler, H., Komplexbildung. I. *R.* LIV. 635; II. Pyridinkomplexe. *R.* LIV. 637.

Farup, P., Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Azobenzol. LIV. 231.
Faust, E. S., Die tierischen Gifte. *R.* LV. 757.
Feldhaus, F. M., Geschichte der grössten technischen Erfindungen. *R.* LV. 638.
Fischer, H., siehe W. Herz.
Freundlich, H., Adsorption in Lösungen. LVII. 385.
Fröhlich, O., Die Entwicklung der elektrischen Messungen. *R.* LV. 754.
Formanek, J., Die qualitative Spektralanalyse. *R.* LVII. 640.
Forst, P. v. d., siehe H. Grossmann.
Fortner, M., siehe P. Bredig.
Friedheim, C., Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. *R.* LVI. 125.

Galeotti, G., Gilt die Phasenregel auch für Kolloide? LIV. 727.
Gallotti, A., et H. Bénard, Boltzmann, Leçons sur la théorie des gaz. *R.* LVI. 128.
Gautier, H., et G. Charpy, Leçons de chimie. *R.* LV. 637.
Geitler, J., Ritter v., Elektromagnetische Schwingungen und Wellen. *R.* LV. 754.
Goebel, J. B., Modifikation der van 't Hoffschen Theorie der Gefrierpunktserniedrigung. LV. 315.
Goldberg, E., siehe R. Luther.
Goldschmidt, H., u. M. Eckardt, Berichtigungen. LVII. 255.
— — Reduktion von Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydullösungen. LVI. 385.
— u. E. Sunde, Die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre. LVI. 1.
Goldstein, E., Sauerstoffentziehung durch Platin. *R.* LIV. 640.
Gomberg, M., u. L. H. Cone, Triphenylmethyl. *R.* LIV. 636.
Gossner, B., Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit. *R.* LIV. 628.
— $KHSO_4$ — $(NH_4)HSO_4$, ein isotrimorphes Salzpaar. *R.* LIV. 628.
Gramatzki, H. J., Elektrizität und Gravitation. *R.* LVI. 382.
Groschuff, E., Saure Nitrate. *R.* LIV. 253.
— Saure Nitrate. Studien über die Löslichkeit der Salze. XIII. *R.* LIV. 640.
Grossmann, H., Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung. LVII. 533.
— u. P. von der Forst, Doppelcyanide des Quecksilbers. *R.* LIV. 759.
— u. H. Pötter, Drehungsteigerung und Drehungsumkehrung. Komplexe Molybdän- und Wolframmalate. LVI. 577.
— — Einfluss der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen. *R.* LIV. 631.
— u. L. Wieneke, Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen. LIV. 385.
Groth, P., Physikalische Kristallographie. *R.* LV. 756.
Grünbaum, F., u. R. Lindt, Physikalisches Praktikum des Nichtphysikers. *R.* LV. 762.
Grunmach, L., Einfluss der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure—Wassergemischen. *R.* LV. 128.
— Oberflächenspannung und Molekulargewicht von verflüssigtem Stickstoffoxydul. *R.* LIV. 762.
Gürtler, W., Entglasung. *R.* LIV. 256.
— Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluss. *R.* LIV. 510.

Gürtler, W., Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid. *R.* LIV. 256.
Guttmann, O., siehe A. Stock.
Guye, Ph. A., Über Dampfdrucke. LVI. 461.

Haber, F., Thermodynamik technischer Gasreaktionen. *R.* LV. 512.
Hagen, E., u. H. Rubens, Beziehungen zwischen dem Reflexionsvermögen der Metalle und ihrem elektrischen Leitvermögen. *R.* LVI. 122.
— — Emissionsvermögen der Metalle für lange Wellen. *R.* LVI. 122.
Hall, E. H., van der Waals' *a* in Alkohol und Äther. *R.* LIV. 760.
Hantzsch, A., Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte. LVI. 57.
Hartl, F., siehe L. Vanino.
Hechler, W., Fluidität und Leitfähigkeit konzentrierter wässeriger Salzlösungen unter 0°. R. LIV. 761.
Hennig, H., siehe M. Trautz.
Henri, V., Cours de chimie physique suivi d'applications à la chimie et à la biologie. *R.* LVI. 512.
Henrich, Ferd., Konstitution der Orselinsäure. *R.* LIV. 635.
Herz, W., u. H. Fischer, Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol. *R.* LIV. 761.
Heydweiller, A., Villarische Wirkung beim Nickel. *R.* LIV. 762.
van't Hoff, J. H., u. H. Barschall, Das gegenseitige Verhalten von Kalium- und Natriumsulfat. LVI. 212.
Hoffmann, F., u. R. Rothe, Eine Zustandsänderung des flüssigen Schwefels. LV. 113.
Holborn, L., u. L. Austin, Zerstäubung elektrisch geglühter Platinmetalle. *R.* LVI. 124.
Hollmann, R., Doppelsalze isomorpher Salzpaare. *R.* LIV. 630.
— Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle. III. LIV. 98.
Holmes, W. B., siehe A. Smith.
Honda, K., u. S. Shimizu, Existenz des Villarischen kritischen Punktes beim Nickel. *R.* LIV. 762.
— — Villarischer kritischer Punkt beim Nickel. *R.* LIV. 762.
Hüfner, G., Absorption von Stickgas und Wasserstoff durch wässerige Lösungen. LVII. 611.
Hulett, G. A., u. L. A. Duschak, Chlor in Baryumsulfat. *R.* LIV. 255.

Immenkötter, Th., Heizwertbestimmungen. *R.* LV. 756.

Jackson, F. G., siehe Th. W. Richards.
— R. F., siehe G. N. Lewis.
Jacquerod, A., u. E. Wassmer, Siedepunkt des Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers. *R.* LIV. 637.
Jäger, G., Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. *R.* LV. 757.
— Verteilung einer nichtdissociierten Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln. *R.* LV. 383.
Jaeger, W., u. H. v. Steinwehr, Bemerkung über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung usw. in der Kalorimetrie. LIV. 428.
Jahn, H., Grundriss der Elektrochemie. *R.* LV. 640.
Jänecke, E., Zwei chemische Verbindungen dreier Metalle unter sich ($NaKHg_2$ und NaCdHg). LVII. 507.
Johnston, J., Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. I. Methylderivate der p-Amidobenzoesäure und des Glykokolls. LVII. 557.
Jones, H. C., Der Arbeitsanteil des Herrn W. Biltz an der gegenwärtigen Hydrattheorie. LVII. 244.
— Annähernde Zusammensetzung der Hydrate von verschiedenen Elektrolyten in wässeriger Lösung. LV. 385.
— E. C. Bingham u. L. McMaster, Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen in Lösungsmittelgemischen. LVII. 193. 257.
— Ch. F. Lindsay u. Ch. G. Carroll, Leitfähigkeit gewisser Salze in gemischten Lösungsmitteln. LVI. 129.
Jüptner, H. v., Die Dampftension. LV. 738.

Kahlbaum, G. W. A., Veränderlichkeit des spezifischen Gewichts. Änderung des spezifischen Gewichts beim Drahtziehen. *R.* LV. 383.
Kauffmann, H., Magneto-optische Messung des Zustandes von Benzolderivaten. LV. 547.
Kaufler, F., Kinetik der Folgereaktionen. LV. 502.
Kayser, H., Handbuch der Spektroskopie. *R.* LV. 511.
— u. W. Ostwald, Erklärung. LV. 753.
Kershaw, J. B. C., Elektrolytische Chloratindustrie. *R.* LVI. 125.
Kiebitz, F., siehe U. Behn.
Koch, A., siehe R. F. Weinland.
Kohlrausch, F., Lehrbuch der praktischen Physik. *R.* LV. 638.

Kohlschütter, V., Komplexe Kupferverbindungen. *R.* LIV. 634.
— u. M. Kutscheroff, Metallnitrosoverbindungen. *R.* LIV. 637.
Korn, A., u. E. Strauss, Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisationswärme der Metalle. *R.* LIV. 760.
Köthner, P., u. E. Aeuer, Atomgewicht des Jods. *R.* LIV. 637.
Kühling, O., Lehrbuch der Massanalyse. *R.* LV. 754.
Kunst, J., siehe G. v. Dijk.
Kunz, L., Spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen. *R.* LV. 128.
Kutscheroff, M., siehe V. Kohlschütter.

van Laar, J. J., Endotherme und exotherme Dissociationsprozesse. LVII. 633.
— Gleichung einer idealen eutektischen Kurve in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung eines event. Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung. LV. 64.
Anomale Siedepunktserhöhung einer verdünnten Lösung und Molekularzustand des Lösungsmittels. LVII. 742.
— Das anomale Verhalten von Löslichkeitskurven bei Hydratbildung in der flüssigen Lösung. LIV. 750.
— Verlauf der Schmelzkurven bei festen Lösungen (oder isomorphen Gemischen). LV. 435.
— spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen. *R.* LIV. 760.
Landolt, H., Die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. LV. 589.
Langlet, A., Absorptionsspektra der seltenen Erden. LVI. 624.
Leduc, Dr. St., Die Ionen- und elektrolytische Therapie. *R.* LV. 384.
Lehmann, E., Trennung von Farbstoffen durch Diffusionen. LVII. 718.
— O., Dr. J. Fricks physikalische Technik. *R.* LV. 756.
— Stoffe mit drei flüssigen Zuständen. LVI. 750.
Levin, M., Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung. LV. 513.
Lewis, G. N., Komplexbildung, Hydratation und Farbe. LVI. 223.
— Potential der Sauerstoffelektrode LV. 465.
— Silberoxyd und Silbersuboxyd. LV. 449.
— u. R. F. Jackson, Polarisation an einer Quecksilberkathode. LVI. 193.
Lewis, G. N., u. P. Wheeler, Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Jod. LVI. 179.
Lind, S. C., siehe M. Bodenstein.
Lindsay, Ch. F., u. Ch. G. Carroll, siehe H. C. Jones.
Lindt, R., siehe F. Grünbaum.
Lippmann, G., Thermodynamique. *R.* LVI. 384.
Litzendorff, J., siehe R. Schenck.
Löb, W., Die Elektrochemie der organischen Verbindungen. *R.* LVI. 384.
Lorentz, H. A., Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie. *R.* LV. 637.
— Lehrbuch der Physik. *R.* LVII. 512.
Lorenz, R., Traité pratique d'électrochimie. *R.* LVI. 128.
Löwenstein, L., Dampfdichtebestimmungen nach der Victor Meyer-Nernstschen Methode. LIV. 707.
— Neue Methode zur Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen. LIV. 715.
Lundén, H., Amphotere Elektrolyte. LIV. 532.
Luther, R., Aufgaben der Photochemie. *R.* LVI. 127.
— u. E. Goldberg, Kinetik photochemischer Reaktionen. Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen, photochemische Induktion, Deduktion und Aktivierung. LVI. 43.
— u. F. H. Mac Dougall, Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure. LV. 477.

Mac Dougall, F. H., siehe R. Luther.
Mc Intosh, D., u. E. H. Archibald, siehe B. D. Steele.
Mc Master u. C. Bingham, siehe H. C. Jones.
Marchis, L., Physique industrielle. Thermodynamique. *R.* LVII. 511.
Markwald, W., Beiträge zur Kenntnis des Radiums. *R.* LIV. 632.
Martin, G., On the Affinities of the Elements. *R.* LV. 761.
Melczer, O., Symmetrie des Aragonits. *R.* LIV. 629.
Mellor, J. W., Higher Mathematics. *R.* LVI. 384.
Merck, E. Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. *R.* LVI. 125.
Metz, G. de, La double réfraction accidentelle dans les liquides. *R.* LVII. 512.
Meyer, E. von, Geschichte der Chemie. *R.* LV. 512.
Meyerhoffer, W., siehe R. Börnstein.
Mie, G., Methode, das spezifische Gewicht sehr verdünnter Lösungen zu stimmen. *R.* LV. 128.

Miers, H. A., Untersuchung über die Variation der an Kristallen von Kali- und Ammoniakalaun beobachteten Winkel. *R.* LIV. 628.
Milbauer, J., Oxydation des Wasserstoffs mittels Schwefelsäure. LVII. 649.
Mitscherlich, E. A., Bodenkunde. *R.* LVI. 125.
Moissan, H., u. F. Siemens, Löslichkeit des Siliciums im Silber und über eine kristallisierte Modifikation von Silicium. Löslichkeit des Siliciums im Zink und im Blei. *R.* LIV. 636. 637.
Mond, R. L., u. Meyer Wildermann, Verbesserter Chronograph. LIV. 294.
Moore, B. E., Spektroskopische Studie an Lösungen von Kupfer und Kobalt. LV. 641.
Morgan, Livingstone J. R., Elements of Physical Chemistry. *R.* LVI. 126.
Müller, A., Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung. *R.* LIV. 631.
Mueller, P., u. R. Abegg, Borsäure, Amylalkohol und Wasser. LVII. 513.
— siehe A. Rosenheim.

Nakamura, S., Diffusion in Flüssigkeiten. *R.* LVI. 124.
Naumann, A., Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen. *R.* LIV. 639.
— Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen. *R.* LIV. 759.
Nencki, M., Marceli Nencki opera omnia. *R.* LV. 511.
Nernst, W., u. H. v. Wartenberg, Dissociation von Wasserdampf. II. LVI. 534.
— — Die Dissociation der Kohlensäure. LVI. 548.

Osann, A., Beiträge zur chemischen Petrographie. *R.* LVI. 128.
Ostromisslensky, I. v., Die beiden Modifikationen des o-Nitrotoluols. LVII. 341.
Ostwald, W., siehe H. Kayser.

Paal, C., u. C. Amberger, Kolloidale Metalle der Platingruppe. I. *R.* LIV. 632.
— u. F. Voss, Kolloidale Silbersalze. *R.* LIV. 640.
Pakalneet, A., siehe M. Centnerszwer.
Papius, K., Frhr. von, Radium und die radioaktiven Stoffe. *R.* LV. 512.
Patterson, T. S., Bemerkungen über Winthers Abhandlung: „Zur Theorie der optischen Drehung“. LVI. 366.
Pfaundler, L., Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. *R.* LVI. 255.
Plato, W., Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. I. Erstarrung reiner Salze. LV. 721.
— siehe O. Ruff.
Playfair, siehe Bunsen.
Plotnikow, W., Elektrische Leitfähigkeit von Brom und Äther. LVII. 502.
Pötter, H., siehe H. Grossmann.
Precht, J., siehe C. Runge.
Pringsheim, E., Herleitung des Kirchhoffschen Gesetzes. *R.* LVI. 123.
Przibram, H., Formregeneration verletzter Kristalle. *R.* LIV. 629.

Rakowski, A., Kinetik der Folgereaktionen erster Ordnung. LVII. 321.
Ramsay, W., Moderne Chemie. *R.* LV. 760.
— Text-Books of Physikal Chemistry. *R.* LV. 638.
Reinders, W., Gleichgewicht zwischen Silberamalgamen und Silber- und Quecksilbernitrat. LIV. 609.
Rex, A., Löslichkeit der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe in Wasser. LV. 355.
Richards, Th. W., u. F. G. Jackson, Neue Methode der Eichung von Thermometern unter 0°. LVI. 362.
— u. Roger C. Wells, Umwandlungstemperatur des Natriumbromids. Ein definierter Punkt für die Thermometrie. LVI. 348.
Richarz, F., u. R. Schenck. Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons. *R.* LVI. 123.
Riedel, R., Löslichkeitsbeeinflussungen. LVI. 243.
Rimbach, E. Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. III. *R.* LIV. 640.
Rohland, P., Die katalytische Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen auf hydrolytische Reaktionen. LVI. 319.
Rosanoff, M. A., Das Prinzip der optischen Superposition. LVI. 565. II., LVII., 739.
Rosenheim, A., u. H. Aron, Komplexsalze des vierwertigen Zinns. *R.* LIV. 252.
— u. P. Müller, Ferriacetonverbindungen. *R.* LIV. 253.
Rotarski, Th., siehe F. Dreyer.
Rothe, R., siehe F. Hoffmann.
Rubens, H., siehe E. Hagen.
Ruff, O., u. W. Plato, Darstellung und physikalische Beschaffenheit einiger Fluorverbindungen. *R.* LIV. 632.
Runge, C., u. J. Precht, Wärmeabgabe des Radiums. *R.* LVI. 123.

Sackur, O., Anodische Auflösung von Wasserstoff und seine Passivität. LIV. 641.
Sahmen, R., Mischkristalle von Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0 und 39°. LIV. 111.
Salm, E., Studie über Indikatoren. LVII. 471.
Sammlung Göschen. Hoppe, Analytische Chemie. I. II. *R.* LVII. 382.
Schade, H., Vergärung des Zuckers ohne Enzyme. LVII. 1.
Schenck, R., Radioaktive Erscheinungen. *R.* LVI. 123.
— u. E. Buck, Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffs. *R.* LIV. 634.
— u. E. Ellenberger, Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen. *R.* LIV. 638.
— u. J. Litzendorff, Spaltung des Dijodacetylens. *R.* LIV. 639.
— siehe, F. Richarz.
Schiller, N., Die Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes in der Phasenregel. LIV. 451.
— Das gegenseitige Verhalten des aufgelösten Stoffes und des Lösungsmittels. LIV. 455.
Schreber, K., u. P. Springmann, Experimentierende Physik. *R.* LVI. 512.
Schreinemakers, F. A. H., Alkalichromate. LV. 71.
Schröder, H., siehe J. W. Brühl.
Schröter, G., siehe R. Anschütz.
Schükarew, A., Korrektur für die Wärmestrahlung bei kalorimetrischen Versuchen. LVI. 453.
— Zustand gasförmig-flüssig. LV. 99.
— u. M. Tschuprowa, Zustand gasförmig-flüssig. LV. 125.
Schukowsky, G. v., siehe G. Bredig.
Schüller, A., Natriumamalgame. *R.* LIV. 628.
Shaffer, Ph., siehe B. H. Buxton.
Shimizu, S., siehe K. Honda.
Siemens, F., siehe H. Moissan.
Smith, A., Beitrag zur Kenntnis der P—x- und P—T-Linien für den Fall, dass zwei Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase dissociiert. LIV. 513.
— Verborgene Gleichgewichte in den p-x-Durchschnitten eines binären Systems. LIV. 498.
— u. C. M. Carson, Amorpher Schwefel IV. Die beiden Formen des flüssigen Schwefels als dynamische Isomeren. LVII. 685.
— u. W. B. Holmes, Amorpher Schwefel. III. Das Wesen des amorphen Schwefels und die Vorgänge bei der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels. LIV. 257.
Smith, G. F. Herbert, Gnomonische Projektion beim Kristallzeichnen. *R.* LIV. 629.
Sommerfeldt, E., Geometrische Kristallographie. *R.* LVII. 382.
— Unterscheidung von Doppelsalzen und Mischkristallen. *R.* LIV. 630.
— Ein für mineralogische Untersuchungen bei hohen Temperaturen geeignetes Mikroskop. *R.* LIV. 631.
Spring, W., Dichteabnahme infolge starker Kompression, und wahrscheinlicher Grund dieser Erscheinung. *R.* LV. 383.
Springmann, P., siehe K. Schreber.
Steele, B. D., D. McIntosh, u. E. H. Archibald, Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel. LV. 129.
— siehe R. B. Denison.
Steinwehr, H. v., siehe W. Jaeger.
Stock, A., u. O. Guttmann, Antimonwasserstoff und das gelbe Antimon. *R.* LIV. 633.
— — Zersetzung des Antimonwasserstoffs als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion. *R.* LIV. 633. 636.
Stöckl, K., Das Fedorowsche Universalgoniometer und Anwendung dieses Instruments zur Auflösung sphärischer Dreiecke. *R.* LIV. 629.
Strauss, E., siehe A. Korn.
Strindberg, A., Sylva Sylvarum. *R.* LV. 759.
Sunde, E., siehe H. Goldschmidt.

Tafel, J., u. B. Emmert, Elektrolytische Reduktion des Succinimids. LIV. 433.
Tammann, G., Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts. *R.* LIV. 253.
Teague, O., u. B. H. Buxton, Agglutination in physikalischer Hinsicht. III. Die von den suspendierten Teilchen getragene elektrische Ladung. LVII. 76.
Thomsen, J., Verbrennungswärme organischer Verbindungen. *R.* LIV. 254.
Trautz, M., u. A. Anschütz, Einfluss des Lichtes auf das Kristallisieren. LV. 442.
— — Löslichkeit von Erdalkalihalogenaten. I. Baryumhalogenate. LVI. 236.
— u. H. Henning, Die Winklersche Beziehung zwischen innerer Reibung und Gasabsorption. LVII. 251.

Travers, M. W., u. F. L. Usher, Verhalten gewisser Stoffe bei ihren kritischen Temperaturen. LVII. 365.
Tschermak, G., Ableitung der Kristallisations- und Zwillingsgesetze. *R.* LIV. 630.
Tschuprowa, M., siehe A. Schükarew.
Tutton, A. E. H., Elasmometer, ein neuer Interferenzelastizitätsapparat. *R.* LIV. 630.

Usher, F. L., siehe Travers.

Valenta, E., siehe J. M. Eder.
Valentiner, S., Das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Stickstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft. *R.* LIV. 761.
— siehe A. Bestelmeyer.
Vanino, L. u. F. Hartl, Neue Bildungsweisen kolloidaler Lösungen über das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat. *R.* LIV. 639.
Veley, V. H., Reaktionen zwischen Säuren und Methylorange. LVII. 147.
Voigtländer, E., siehe M. Dennstedt.
Vorländer, D., Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Kristallisieren. LVII. 357.
Voss, F., siehe C. Paal.

Waals, J. D. van der, Die Veränderung der Grösse b der Zustandsgleichung als Quasiverkleinerung des Moleküls. *R.* LIV. 761.
Wachsmuth, R., Akustische Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen. *R.* LIV. 760.
Walden, P., Drehungsvermögen optischaktiver Körper. LV. 1.
— Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. II. Elektrische Leitfähigkeit. LIV. 129.
— III. Innere Reibung und Leitvermögen. LV. 207.
— IV. Ebullioskopische Messungen. LV. 281.
— V. Lösungsvermögen. LV. 683.
— u. M. Centnerszwer, Molekulargrössen einiger Salze in Pyridin. LV. 321.
Walker, J., Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. III. Methylierte Aminosäuren. LVII. 600.
— Theorie der amphoteren Elektrolyte. LVI. 575.
Walther, G., Modifikation des neuen Beckmannschen Siedeapparats mit strömendem Dampf. *R.* LIV. 631.
Wartenberg, H. v., Dissociation von Wasserdampf. I. LVI. 513.
— siehe W. Nernst.
Wassmer, E., siehe A. Jacquerod.
Weinland, R. F., u. A. Koch, Grünes Chromchlorid- (-bromid-) hydrat. *R.* LIV. 384.
Weisz, H., Solarisation in Bromsilberschichten. LIV. 305.
Wells, R. C., siehe Th. W. Richards.
Werner, A., Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. *R.* LV. 757.
Wheeler, Pl., siehe G. N. Lewis.
Whetham, W. C. D., Experimental Electricity. *R.* LV. 755.
— Elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Schwefelsäure. LV. 200.
Wieneke, L., siehe H. Grossmann.
Wildermann, M., siehe R. L. Mond.
Winkelmann, A., Handbuch der Physik. *R.* LVI. 127.
Winkler, L. W., Absorption der Gase in Flüssigkeiten. LV. 344.
Winther, Chr., Katalytische Razemisierung. LVI. 465. 719.
— Theorie der optischen Drehung. LV. 257. II. LVI. 703.
Wolff, F. A., Normalelemente. *R.* LIV. 252.

Zenghelis, C., Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur. II. LVII. 90.
Ziegler, J., siehe H. Bechhold.
Zsigmondy, R., Auslösung von silberhaltigen Reduktionsgemischen durch kolloidales Gold. LVI. 77.
— Amikroskopische Goldkeime. LVI. 65.
— Zur Erkenntnis der Kolloide. *R.* LVII. 383.
Zoppi, M., siehe M. Centnerszwer.

# Sach-Register zu Band LIV, LV, LVI und LVII.

Absorption, ihre Abhängigkeit von der Oberflächenspannung LV. 622.
— der Gase in Flüssigkeiten LV. 344.
— von Stickgas und Wasserstoff durch wässerige Lösungen LVII. 611.
Absorptionsspektra der seltenen Erden LVI. 624.
Absorptionsspektren, ultraviolette, und physikalisch-chemische Vorgänge LV. 485.
Adsorption in Lösungen LVII. 385.
Adsorptionsverbindung, blaue, von basischem Lanthanacetat und Jod LIV. 632.
Affinität, chemische I, LV. 371; II, LVI. 645.
Affinities of the Elements LV. 761.
Agglutination und verwandte Reaktionen in physikalischer Hinsicht I, LVII. 47; II. Vergleich verschiedener Suspensionen LVII. 64; III. Die von den suspendierten Teilchen getragene elektrische Ladung LVII. 76.
Aktivierung des Sauerstoffs. IX. u. X. Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze LIV. 631.
Akustische Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen LIV. 760.
Alkalichromate LV. 71.
Alkohol, van der Waals' $a$ in ihm und Äther LIV. 760.
p-Amidobenzoesäure, Methylderivate der —, und des Glykokolls. Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte I. LVII. 557.
Aminosäuren, methylierte: Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte III. LVII. 600.
Amorpher Schwefel. III. Wesen des amorphen Schwefels und die Vorgänge bei der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels LIV. 257.
— — IV. Dynamische Isomerie beim flüssigen Schwefel LVII. 685.
Amphotere Elektrolyte LIV. 532.
— — Theorie ders. LVI. 575.
— — ihre Affinitätskonstanten I. Methylderivate der p-Amidobenzoesäure und des Glykokolls LVII. 557; II. Methylderivate der Ortho- und Metaamidobenzoesäure LVII. 574; III. Methylierte Aminosäuren LVII. 600.
Amylalkohol, Borsäure und Wasser LVII. 513.
— Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und ihm LIV. 761.
Analyse des Lorandits von Allchar LIV. 629.
Analytische Chemie I. u. II. LVII. 382.
Änderungen, die fraglichen, des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper LV. 589.
Anodische Auflösung von Wasserstoff und seine Passivität LIV. 641.
Anomale Dampfdichten, ebullioskopisches Verhalten aliphatischer Säuren mit ihnen LVII. 129.
Anorganische Chemie, neuere Anschauungen auf dem Gebiete ders. LV. 757.
— — Handbuch LV. 759.
Antimonwasserstoff, Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Stock und Guttmann über seine katalytische Zersetzung LIV. 635.
— und gelbes Antimon LIV. 633.
— seine Zersetzung LIV. 636.
— — — als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion LIV. 633.
Äquivalent, elektrochemisches, des Silbers LV. 128.
Aragonit, seine Symmetrie LIV. 629.
Argon und Helium, ihr chemisches Verhalten LV. 537.
Arsenige Säure, ihre Einwirkung auf frischgefälltes Eisenhydroxyd LIV. 638.
Äther, van der Waals $a$ in Alkohol und ihm LIV. 760.
— und Brom, elektrische Leitfähigkeit ihrer Gemische LVII. 502.
Atomgewicht des Jods LIV. 637.
Atomgewichtsausschuss, Bericht des Internationalen 1906 LIV. 376.
Atomgewichtskommission 1907, Bericht der Internationalen LVII. 626. 744.

Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System LIV. 252.
Aufgaben der Photochemie LVI. 127.
Auflösung von Metallen III. LVI. 689.
Austausch, gegenseitiger, bei Halogensalzgemischen durch Schmelzen LIV. 512.
Azobenzol, Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion LIV. 231.
p-Azophenetol, einige Konstanten dess. LIV. 353.

Baryumhalogenate, Löslichkeit von Erdalkalihalogenaten I. LVI. 236.
Baryumsulfat, Chlor darin LIV. 255.
Baeyers, Adolf von, gesammelte Werke LVI. 254.
Beckmannscher Siedeapparat, seine Modifikation mit strömendem Dampf LIV. 631.
Benzolderivate, magneto-optische Messung ihres Zustandes LV. 547.
Benzophenon, Siedepunkt desselben, des Naphtalins und des Diphenyls unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers LIV. 637.
Berichtigung zum Thema „Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie“ LV. 635.
Berichtigungen LVII. 255.
Bodenkunde LVI. 125.
Boltzmann, Leçons sur la théorie des Gaz LVI. 128.
Borsäure, Amylalkohol und Wasser LVII. 513.
Borsäureanhydrid, Mischbarkeit dess. mit Boraten im Schmelzfluss LIV. 510.
Brom und Äther, elektrische Leitfähigkeit ihrer Gemische LVII. 502.
Bromsilberschicht, Solarisation darin LIV. 305.
Bromwasserstoff, Geschwindigkeit seiner Bildung aus seinen Elementen LVII. 168.

Cerolösungen, Sauerstoffabsorption alkalischer LIV. 631.
Cerosalze, Beitrag zu ihrer Autoxydation, Aktivierung des Sauerstoffs IX. u. X. LIV. 631.
Chemie der alizyklischen Verbindungen LVI. 256.
— der Kohlenstoffverbindungen, Richters LV. 639.
— in Küche und Haus LVI. 256.
— moderne LV. 760.
— analytische LVII. 382.
Chlordioxyd, Halogensauerstoffverbindungen III. LIV. 569.
— und Jodion, Reaktion zwischen ihnen, Halogensauerstoffverbindungen IV. LIV. 731.
Chlorreaktionen, photochemische LVI. 43.
Chlorsäure und Salzsäure, Reaktion zwischen ihnen LV. 477.
Chlor—Schwefel, Untersuchungen über ihr System LIV. 55.
Chromate, Alkali- LV. 71.
Chromchlorid(-bromid-)hydrat, grünes LIV. 384.
Chronograph, verbesserter LIV. 294.
Cours de chimie physique suivi d'applications à la chimie et à la biologie LVI. 512.

Dampfdichtebestimmungen nach der Viktor Meyer-Nernstschen Methode LIV. 707.
Dampfdichten, Berechnung der von dissociierenden Substanzen LVII. 721.
Dampfdrucke LVI. 461.
Dampftension LV. 738.
Dichte von Gasen und Dämpfen, ihre akustische Bestimmung LIV. 760.
Dichteabnahme infolge starker Kompression und wahrscheinlicher Grund dieser Erscheinung LV. 383.
Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft nach Drude LIV. 761.
Diffusion in Flüssigkeiten LVI. 124.
— in Gallerten, ihre Beeinflussbarkeit LVI. 105.
— Trennung von Farbstoffen durch sie LVII. 718.
Dijodacetylen, seine Spaltung LIV. 639.
Diphenyl, Siedepunkt dess., des Naphtalins, und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers LIV. 637.
Diphenylamin und Kohlensäure, beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten LVI. 257.
Dissociation der Kohlensäure LVI. 548.
— von Wasserdampf I, LVI. 513; II, LVI. 534.
Dissociationskonstanten schwacher Säuren LVI. 215.
Dissociationsprozesse, entotherme und exotherme LVII. 633.
Dissociierende Substanzen, Berechnung ihrer Dampfdichten LVII. 721.
Doppelsalze, ihre Löslichkeit und Zersetzlichkeit in Wasser III. LIV. 640.
— isomorpher Salzpaare LIV. 630.
— ihre Unterscheidung von Mischkristallen LIV. 630.

Drahtziehen, Änderung des spezifischen Gewichts bei dems. Veränderlichkeit des spezifischen Gewichts I. LV. 383.
Drehung, Theorie der optischen I. LV. 257; II. LVI. 703.
— zur Theorie der optischen: Bemerkungen über Winthers Abhandlung LVI. 366.
Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung I. Komplexe Molybdän- und Wolframmalate LVI. 577; II. LVII. 533.
Drehungsvermögen, Einfluss der Temperatur auf das spezifische LIV. 631.
— — — — und der Konzentration auf das spezifische LIV. 385.
— optisch-aktiver Körper LV. 1.
Druckfehlerberichtigung LVI. 766; LVII. 744.

Ebullioskopisches Verhalten aliphatischer Säuren mit anomalen Dampfdichten LVII. 129.
Einführung, experimentelle, in die unorganische Chemie LVI. 512.
Eis, seine Dielektrizitätskonstante in flüssiger Luft nach Drude LIV. 761.
Eisenhydroxyd, Einwirkung arseniger Säure auf frisch gefälltes LIV. 638.
Elasmometer, ein neuer Interferenzelastizitätsapparat LIV. 630.
Electricity, Experimental LV. 755.
Elektrische Messungen, ihre Entwicklung LV. 754.
Elektrizität und Gravitation LVI. 382.
Elektrochemie der Jod-Sauerstoffverbindungen LVI. 321.
— der organischen Verbindungen LVI. 384.
Elektrolyte, amphotere LIV. 532.
— Theorie der amphoteren LVI. 575.
Elektrolytische Chloratindustrie LVI. 125.
— Reduktion von Azobenzol, ihre Geschwindigkeit LIV. 231.
— — des Succinimids LIV. 433.
— Verzinkung LVI. 125.
Elektromagnetische Schwingungen und Wellen LV. 754.
Elektromotorische Kräfte in mehrphasigen und nichtwässerigen Systemen LVI. 612.
Elements of Physical Chemistry LVI. 126; LVII. 383.
Emissionsvermögen der Metalle für lange Wellen LVI. 122.
Entglasung LIV. 256.
Entmischungs- und Schmelzerscheinungen beim System Methyljodid—Pyridin LIV. 124.
Entwicklung der Spektrochemie LV. 637.
Enzymwirkung II. LIV. 367.
Erden, Absorptionsspektra der seltenen LVI. 624.
— Atomvolumina der seltenen, und deren Bedeutung für das periodische System LIV. 252.
Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie LV. 637.
Erklärung LV. 753.
Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. I. Erstarrung reiner Salze LV. 721.
Eutektische Kurve, Gleichung einer idealen, in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung eines event. Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung LV. 64.
Experimentierende Physik LVI. 512.

Farbe, Komplexbildung und Hydratation LVI. 223.
Färbevorgang, Theorie dess., I. Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser LIV. 635.
Farbstoffe, ihre Trennung durch Diffusion LVII. 718.
Feldspate, ihre thermischen Eigenschaften, und der Isomorphismus LIV. 1.
Ferriacetonverbindungen LIV. 253.
Feste Körper, ihre Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur II. LVII. 90.
Fluidität und Leitfähigkeit konzentrierter wässeriger Salzlösungen bei 0° LIV. 761.
Fluorverbindungen, Darstellung und physikalische Beschaffenheit einiger LIV. 632.
Flüssige Kristalle, Prüfung ihrer Natur mittels elektrischer Kataphorese LIV. 638.
— Zustände, Stoffe mit drei LVI. 750.
Flüssiger Schwefel, beide Formen dess., als dynamische Isomeren; Amorpher Schwefel IV. 57. 685.
Flüssig-gasförmig, Zustand LV. 99. 125.
Folgereaktionen erster Ordnung, Kinetik ders. LVII. 321.
— Kinetik ders. LV. 502; LVI. 558.

Gasabsorption, die Winklersche Beziehung zwischen innerer Reibung und ders. LVII. 251.
Gasförmig-flüssig, Zustand LV. 99. 125.
Gasgleichgewichte, neue Methode zu ihrer Untersuchung bei hohen Temperaturen LIV. 715.
Gefrierpunktserniedrigung, Modifikation der van 't Hoffschen Theorie ders. II. LV. 315.
Geschichte der Chemie LV. 512.

Geschichte der grössten technischen Erfindungen LV. 638.
— — Photographie LVII. 511.
Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen LVII. 168.
Gewicht, Veränderlichkeit des spezifischen Gewichts beim Drahtziehen LV. 383.
Gifte, die tierischen LV. 757.
Gitterversuch, Hertzscher, im Gebiete der sichtbaren Strahlung LVI. 122.
Glaserit, Kaliumsulfat, Natriumsulfat LIV. 628.
Gleichgewicht zwischen Silberamalgamen u. Silber- u. Quecksilbernitrat LIV. 609.
Gleichgewichte, Verborgene, in den p-x-Durchschnitten eines binären Systems LIV. 498.
Glykokoll, Methylderivate der p-Amidobenzoesäure und dess. Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte I. LVII. 557.
Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie LVI. 125.
Gnomonische Projektion beim Kristallzeichnen LIV. 629.
Goldkeime, amikroskopische, I. LVI. 65.
Göttingen, die physikalischen Institute der Universität LVII. 384.
Grundbegriffe der höhern Mathematik LVI. 384.
Grundriss der Elektrochemie LV. 640.
— einer Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik LVII. 128.

Halogensauerstoffverbindungen I. u. II. LIV. 463; III. Chlordioxyd LIV. 569; IV. Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion LIV. 731.
Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel LV. 129.
Handbuch der anorganischen Chemie LV. 759.
— — Physik LVI. 127.
Heizwertsbestimmungen LV. 756.
Hydratation der Ionen LV. 563.
— Komplexbildung und Farbe LVI. 223.
Hydratbildung in der flüssigen Lösung, das anomale Verhalten von Löslichkeitskurven bei ihr LIV. 750.
Hydrate in wässeriger Lösung, Notiz zu den Arbeiten von Herrn H. C. Jones darüber LVI. 463.
— von verschiedenen Elektrolyten in wässeriger Lösung, annähernde Zusammensetzung ders. LV. 385.
Hydrattheorie, der Arbeitsanteil des Herrn W. Biltz an der gegenwärtigen LVII. 244.
Hydrolytische Reaktionen, katalytische Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen darauf LVI. 319.

Indikatoren, Studie darüber LVII. 471.
Interferenzelastizitätsapparat, der Elasmometer, ein neuer LIV. 630.
Ionen- und elektrolytische Therapie LV. 384.
Ionisationswärme der Metalle, Beziehung zwischen ihr und dem Lösungsdruck LIV. 760.
Isomeren neben Lösung, Gleichung einer idealen eutektischen Kurve in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung eines event. Umwandlungspunktes zweier LV. 64.
Isomorphe Gemische, Verlauf der Schmelzkurven bei ihnen, oder festen Lösungen LV. 435.
— Salzpaare, Doppelsalze ders. LIV. 630.
Isomorphismus und die thermischen Eigenschaften der Feldspate LIV. 1.
Isotrimorphes Salzpaar, $KHSO_4$—$(NH_4)HSO_4$ LIV. 628.

Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie LVII. 640.
Jod, blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod LIV. 632.
— sein Atomgewicht LIV. 637.
— Leitfähigkeit von Lösungen darin LVI. 179.
Jod-Sauerstoffverbindungen, Elektrochemie ders. LVI. 321.

Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit LIV. 628.
Kalium- und Natriumsulfat, gegenseitiges Verhalten davon LVI. 212.
Kalorimetrie, Bemerkung über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung usw. in ihr LIV. 428.
Kalorimetrische Versuche, Korrektur für die Wärmestrahlung bei ihnen LVI. 453.
Kampfocarbonsäure, physikochemische Untersuchungen derselben, ihrer Salze, Ester und Estersalze I. u. II. LIV. 636.
Kapillarkonstanten bei Essigsäure-Wassergemischen, Einfluss der Zähigkeit auf sie LV. 128.
Kapillarschicht, Druck in ihr parallel zur Oberfläche LVI. 95.
Katalytische Razemisierung LVI. 465. 719.
— Wirkung der Wasserstoff- und Hydr-

oxylionen auf hydrolytische Reaktionen LVI. 319.
Kinetik der Folgereaktionen LV. 502; LVI. 558; LVII. 321.
Kinetische Gastheorie, ihre Fortschritte LV. 757.
Kirchhoffsches Gesetz, seine Herleitung LVI. 123.
Kobalt und Kupfer, spektroskopische Studie an Lösungen von ihnen LV. 641.
Kohlensäure, Dissociation ders. LVI. 548.
— flüssige, als Lösungsmittel LIV. 665.
Kohlensäure und Diphenylamin: beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten LVI. 257.
Kohlenstoff, seine spezifische Wärme bei hohen Temperaturen LV. 128.
Kolloidale Lösungen, neue Bildungsweisen, und das Verhalten ders. gegen Baryumsulfat LIV. 639.
— Metalle der Platingruppe I. LIV. 632.
— Silbersalze LIV. 640.
Kolloidales Gold, Auslösung von silberhaltigen Reduktionsgemischen durch dass. II. LVI. 77.
Kolloide, zur Erkenntnis ders. LVII. 383.
— gilt die Phasenregel auch für sie? LIV. 727.
— Verhalten einiger anorganischer, zur Faser; Theorie des Färbevorganges I. LIV. 635.
Komplexbildung I. u. II. LIV. 635.
— Hydratation und Farbe LVI. 223.
Kompression, Dichteabnahme infolge starker, und wahrscheinlicher Grund dieser Erscheinung LV. 383.
Kristalle, flüssige, Prüfung ihrer Natur mittels elektrischer Kataphorese LIV. 638.
— Formregeneration verletzter LIV. 629.
— Variation der an Kr. von Kali- und Ammoniakalaun beobachteten Winkel LIV. 628.
Kristallisieren und Schmelzen, neue Erscheinungen dabei LVII. 357.
— Einfluss des Lichtes auf dass. LV. 442.
Kristallisations- und Zwillingsgesetze, ihre Ableitung LIV. 630.
Kristallographie, ihre neuere Entwicklung LV. 757.
— geometrische LVII. 382.
— physikalische LV. 756.
Kristallzeichnen, gnomonische Projektion bei dems. LIV. 629.
Kritische Drucke der Lösungen LV. 303.
— Temperaturen, Verhalten gewisser Stoffe bei ihren LVII. 365.
— — der Lösungen II. Regel von Straus und Pawlewski LIV. 689.
Kupfer und Kobalt, spektroskopische Studie an Lösungen von ihnen LV. 641.
Kupferverbindungen, komplexe LIV. 634.
Landolt-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen LV. 639.
Lanthanacetat, blaue Adsorptionsverbindung von basischem L. und Jod LIV. 632.
Leçons de chimie LV. 637.
Lehrbuch der gerichtlichen Chemie LVI. 383.
— — Physik LVII. 512.
— — Physik und Meteorologie, Müller-Pouillets LVI. 255.
— — praktischen Physik LV. 638.
Leitfähigkeit, elektrische LIV. 129.
— — der Gemische von Brom und Äther LVII. 502.
— — verdünnter Lösungen von Schwefelsäure LV. 200.
— gewisser Salze in gemischten Lösungsmitteln LVI. 129.
— von Lösungen in flüssigem Jod LVI. 179.
— und innere Reibung von Lösungen in Lösungsmittelgemischen LVII. 193. 257.
— und Fluidität konzentrierter wässeriger Salzlösungen unter 0° LIV. 761.
Leitvermögen, Beziehungen zwischen dem Reflexionsvermögen der Metalle und ihrem elektrischen LVI. 122.
— der Gemische von Elektrolyten III. LVI. 225.
— und innere Reibung: organische Lösungs- und Ionisierungsmittel III. LV. 207.
Licht, sein Einfluss auf das Kristallisieren LV. 442.
Linien, Die P-x- und P-T- für den Fall, dass zwei Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase dissociiert LIV. 513.
Lorandit siehe Analyse.
Löslichkeit der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe in Wasser LV. 355.
— der Salze, Studien darüber XIII, saure Nitrate LIV. 640.
— des Siliciums im Silber, und über eine kristallisierte Modifikation von Silicium LIV. 637.
— von Erdalkalihalogenaten. I. LVI. 236.
— von Quecksilberchlorid in Äthylacetat und Aceton LIV. 121.
— — — — Zink und im Blei LIV. 636.
— und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser III. LIV. 640.
— von Silberchlorid, -bromid, und -rhodanid bei 100°, Löslichkeitsstudien an schwerlöslichen Stoffen II. LVI. 83.

Löslichkeitsbeeinflussung, ihre Theorie LV. 513.
Löslichkeitsbeeinflussungen LVI. 243.
Löslichkeitskurven, bei Hydratbildung in der flüssigen Lösung, das anomale Verhalten von ihnen LIV. 750.
Lösungen, Absorption von Stickgas und Wasserstoff durch wässerige LVII. 611.
— kritische Drucke ders. LV. 303.
— — Temperaturen ders. II. Regel von Straus und Pawlewski LIV. 689.
— Methode, das spezifische Gewicht sehr verdünnter L. zu bestimmen LV. 128.
Lösungsdruck, Beziehung zwischen ihm und der Ionisationswärme der Metalle LIV. 760.
Lösungsmittel, das gegenseitige Verhalten des aufgelösten Stoffes und ders. LIV. 455.
— flüssige Kohlensäure als LIV. 665.
— gemischte, Leitfähigkeit gewisser Salze darin LVI. 129.
— Halogenwasserstoffsäuren als leitende LV. 129.
— Anomale Siedepunktserhöhung einer verdünnten Lösung und Molekularzustand dess. 57. 742.
Lösungs- und Ionisierungsmittel, organische. II. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit LIV. 129; III. Innere Reibung und Leitvermögen LV. 207; IV. Ebullioskopische Messungen LV. 281; V. Lösungsvermögen LV. 683.
Lösungsmittelgemische, Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen darin LVII. 193. 257.

Magnetische Kraftfelder LV. 384.
Magneto-optische Messung des Zustandes von Benzolderivaten LV. 547.
Mangansulfat, Mischkristalle von Mn- und Zn-Sulfat zwischen 0 und 39° LIV. 111.
Massanalyse, Lehrbuch der LV. 754.
Mathematics, Higher LVI. 384.
Meta- und Orthoamidobenzoesäure, Methylderivate ders. Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte LVII. 574.
Metalle, zwei chemische Verbindungen dreier— unter sich ($NaKHg_2$ u. NaCdHg) LVII. 507.
Metallnitrosoverbindungen LIV. 634.
Methyljodid-Pyridin, Schmelz- und Entmischungserscheinungen bei diesem System LIV. 124.
Methylorange, Reaktionen zwischen Säuren und ihm LVII. 147.
Mikroskop, ein für mineralogische Untersuchungen bei hohen Temperaturen geeignetes LIV. 631.
Mischbarkeit, beschränkte, von Flüssigkeiten: Diphenylamin und Kohlensäure LVI. 257.
Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluss LIV. 510.
Mischkristalle, abnorme Erniedrigung der Umwandlungstemperatur bei ihnen LVI. 686.
— von Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0 und 39° LIV. 111.
— Spaltung wasserhaltiger III. LIV. 98.
— Unterscheidung von Doppelsalzen und ihnen LIV. 630.
Molekulargrössen einiger Salze in Pyridin LV. 321.
Molekularverbindungen, Versuch einer Theorie ders. LIV. 510.
Molybdän- und Wolframmalate, komplexe: Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung I. LVI. 577.
Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik in München, Errichtung eines LV. 755.

Nachwirkung, Bemerkung über die Elimination von thermometrischer N. usw. in der Kalorimetrie LIV. 428.
Naphtalin, Siedepunkt dess., des Diphenyls und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers LIV. 637.
Natriumamalgame LIV. 628.
Natriumbromid, Umwandlungstemperatur dess. Ein definierter Punkt für die Thermometrie LVI. 348.
Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Glaserit LIV. 628.
Natrium- und Kaliumsulfat, gegenseitiges Verhalten LVI. 212.
Nichtwässerige Lösungen, Reaktionen von Salzen darin LIV. 639. 759.
— Systeme. Elektromotorische Kräfte in mehrphasigen S. und ihnen LVI. 612.
Nitrate, saure LIV. 253.
— — Studien über die Löslichkeit der Salze XIII. LIV. 640.
Nitrokörper, Reduktion von ihnen durch Zinnhalogenüre LVI. 1.
— Reduktion von ihnen durch alkalische Zinnoxydullösungen LVI. 385.
*o*-Nitrotoluol, die beiden Modifikationen dess. LVII. 341.
Normalelemente LIV. 252.

Oberflächenspannung, Abhängigkeit der Absorption von ihr LV. 622.
— und Molekulargewicht von verflüssigtem Stickstoffoxydul LIV. 762.
Opera omnia, Marceli Nencki LV. 511.

Optische Drehung, Theorie ders. LV. 257; II. LVI. 703.
— Superposition, das Prinzip ders. I. LVI. 565. II. 57. 739.
Origines de la statique LV. 626.
Orsellinsäure, Konstitution ders. LIV. 635.
Ortho- und Metaamidobenzoesäure, Methylderivate ders.: Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte II. LVII. 574.
Ozon, Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten ders. LVI. 123.

Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds LIV. 633.
Passivität, anodische Auflösung von Wasserstoff und seine LIV. 641.
Periodisches System, Bedeutung der Atomvolumina der seltenen Erden für dass. LIV. 252.
— — und die Valenz, Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen LIV. 510.
Petrographie, chemische LVI. 128.
Phasenregel, die Ableitungen ders. LV. 250.
— gilt sie auch für Kolloide? LIV. 727.
— Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes nach der Temperatur in ihr LIV. 451.
Phosphorwasserstoff, Molekulargewicht des festen LIV. 634.
Photochemische Reaktionen, Kinetik. I. Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen. Photochemische Induktion, Deduktion und Aktivierung LVI. 43.
Physik, Lehrbuch der LV. 761.
Physikalisch-chemische Tabellen, v. Landolt-Börnstein LV. 639.
Physikalische Institute der Universität Göttingen LVII. 384.
— Technik, Dr. J. Fricks LV. 756.
Platin, Sauerstoffentziehung durch LIV. 640.
Polarisation an einer Quecksilberkathode LVI. 193.
Polymerisation der Flüssigkeiten LVII. 349.
Praktikum des Nichtphysikers, physikalisches LV. 762.
Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit LVI. 125.
Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte LVI. 57.
Pyridin, Molekulargrösse einiger Salze darin LV. 321.
Pyridinkomplexe, Komplexbildung II. LIV. 637.

Quecksilber, seine Doppelcyanide LIV. 759.
Quecksilberchlorid, Löslichkeit in Äthylacetat und Aceton LIV. 121.
Quecksilbersalze, basische LIV. 254.

Radioaktive Erscheinungen LVI. 123.
Radioaktivität, Analogien zwischen R. und dem Verhalten des Ozons LVI. 123.
Radium, Beiträge zu seiner Kenntnis LIV. 632.
— Merkwürdige Beobachtung mit LVI. 123.
— das elektrochemische Verhalten dess. LIV. 633.
— Wärmeabgabe dess. LVI. 123.
— und die radioaktiven Stoffe LV. 512.
Ratgeber für Anfänger im Photographieren LVII. 640.
Razemisierung, katalytische LVI. 465. 719.
Reduktion von Azobenzol, Geschwindigkeit der elektrolytischen LIV. 231.
— elektrolytische, des Succinimids LIV. 433.
— von Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydullösungen LVI. 385.
Reflexionsvermögen der Metalle, Beziehungen zwischen dems. und ihrem elektrischen Leitvermögen LVI. 122.
Réfraction accidentelle, la double, dans les liquides LVII. 512.
Reibung, innere, von Flüssigkeitsgemischen LVI. 370.
— — und Gasabsorption, Winklersche Beziehung dazwischen LVII. 251.
— — und Leitfähigkeit von Lösungen in Lösungsmittelgemischen LVII. 193. 257.
— — und Leitvermögen. Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel III. LV. 207.
Report on the gases evolved from iron furnaces LV. 384.
Respirationskalorimeter LVI. 126.
Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik LV. 639.
Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen LV. 639.

Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen LIV. 631.
Sauerstoffelektrode, Potential ders. LV. 465.
Sauerstoffentziehung durch Platin LIV. 640.
Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen; photochemische Induktion, Deduktion und Aktivierung LVI. 43.

Säuren, Dissociationskonstanten schwacher LVI. 215.
Schmelzen und Kristallisieren, neue Erscheinungen dabei LVII. 357.
Schmelz-und Entmischungserscheinungen beim System Methyljodid—Pyridin LIV. 124.
Schmelzkurven, Verlauf der, bei festen Lösungen (oder isomorphen Gemischen) LV. 435.
Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts, Einfluss des Druckes darauf LIV. 253.
Schwefel, amorpher. III. Wesen des amorphen Schwefels und die Vorgänge bei der Unterkühlung des geschmolzenen Schwefels LIV. 257. IV. Beide Formen des flüssigen Schwefels als dynamische Isomeren. LVII. 685.
— eine Zustandsänderung des flüssigen LV. 113.
Schwefel—Chlor, Untersuchungen über das System LIV. 55.
Schwefelsäure, elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von LV. 200.
— Oxydation des Wasserstoffs mittels ders. LVII. 649.
Sichtbare Strahlen, Hertzscher Gitterversuch im Gebiete ders. LVI. 122.
Siedepunkt des Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers LIV. 637.
Siedepunktserhöhung, anomale, einer verdünnten Lösung und Molekularzustand des Lösungsmittels 57. 742.
Silberamalgame und Silber- und Quecksilbernitrat, Gleichgewicht dazwischen LIV. 609.
Silberchlorid, -bromid und -rhodanid bei 100°, Löslichkeit von; Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen II. LVI. 83.
Silberoxyd und Silbersuboxyd LV. 449.
Silbersalze, komplexe LIV. 383.
Silicium, Löslichkeit dess. im Silber, und über eine kristallisierte Modifikation von Silicium LIV. 637.
— Löslichkeit im Zink und im Blei LIV. 636.
Solarisation in Bromsilberschichten LIV. 305.
Spektra, ultraviolette, und physikalisch chemische Vorgänge LV. 485.
Spektralanalyse, die qualitative LVII. 640.
Spektrallampen V. LVII. 641.
Spectroscopy LV. 638.
Spektroskopie, Handbuch ders. LV. 511.
Spektroskopische Studie an Lösungen von Kupfer und Kobalt LV. 641.
Stickstoff, seine Dichte bei der Temperatur der flüssigen Luft LIV. 762.
— das Verhältnis der spezifischen Wärmen des St. bei der Temperatur der flüssigen Luft LIV. 761.
— und Wasserstoff, Absorption von, durch wässerige Lösungen LVII. 611.
Stickstoffoxydul, Oberflächenspannung und Molekulargewicht von verflüssigtem LIV. 762.
Stufenreaktionen, ein einfacher Fall von LVI. 558.
Succinimid, elektrolytische Reduktion LIV. 433.
Superposition, das Prinzip der optischen LVI. 565; LVII. 734.
Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung LIV. 631.
Sylva Sylvarum LV. 759.
Synopsis of General Chemistry LVI. 126.

Tautomerie, Nachweis ders. an flüssigen Substanzen LIV. 638.
Text-Books of Physikal-Chemistry LV. 638.
Théorie physique, son object et sa structure LVI. 381.
Thermische Eigenschaften der Feldspate und der Isomorphismus LIV. 1.
Thermodynamik technischer Gasreaktionen LV. 512.
Thermodynamique LVI. 384.
— Physique industrielle LVII. 511.
Thermometer unter 0°, neue Methode der Eichung von LVI. 362.
Thermometrie, Die Umwandlungstemperatur des Natriumbromids in ders. LVI. 348.
Traité pratique d'électrochimie LVI. 128.
Triphenylmethyl LIV. 636.

Überführungszahlen, Methode zur genauen Messung von LVII. 110.
Umwandlungspunkt zweier Isomeren neben Lösung, Gleichung einer idealen eutektischen Kurve in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung einer eventuellen — LV. 64.
Umwandlungstemperaturen bei Mischkristallen, abnorme Erniedrigung ders. LVI. 686.
— des Natriumbromids. Ein definierter Punkt für die Thermometrie LVI. 348.
Universalgoniometer, das Fedorowsche, und Umwandlung dieses Instruments zur Auflösung sphärischer Dreiecke LIV. 629.

Valenz und das periodische System, Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen LIV. 510.
Verbindungen, zwei chemische, dreier Metalle unter sich ($NaKHg_2$ u. NaGdHg) LVII. 507.
Verbrennungswärme organischer Verbindungen LIV. 254.
Verdampfung fester Körper bei gewöhnlichen Temperaturen II. LVII. 90.
Vergärung des Zuckers ohne Enzyme LVII. 1.
Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol LIV. 761.
— einer nichtdissociierten Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln LV. 383.
Verteilungsphänomene, Einfluss der Elektrolyte darauf LVI. 605.
Villarische Wirkung beim Nickel LIV. 762.
Villarischer kritischer Punkt beim Nickel LIV. 762.
— — — — Existenz dess. LIV. 762.

Wärme, spezifische, im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen LIV. 760.
— — des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen LV. 128.
Wärmen, spezifische, des Stickstoffs, das Verhältnis der — bei der Temperatur der flüssigen Luft LIV. 761.
Wärmestrahlung, Korrektur für die, bei kalorimetrischen Versuchen LVI. 453.
Wasser, Borsäure und Amylalkohol LVII. 513.
Wasserdampf, Dissociation von I. LVI. 513. II. LVI. 534.
Wasserstoff, anodische Auflösung von, und seine Passivität LIV. 641.
— Oxydation dess. mittels Schwefelsäure LVII. 649.
Wasserstoffsuperoxyd, Palladiumkatalyse dess. LIV. 633.
Wasserstoffthermometer, Siedepunkt des Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des W. LIV. 637.
Winklersche Beziehung zwischen innerer Reibung und Gasabsorption LVII. 251.
Wolfram- und Molybdänmalate, komplexe: Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung I. LVI. 577.

Zähigkeit, ihr Einfluss auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure-Wassergemischen LV. 128.
Zerstäubung elektrisch geglühter Platinmetalle LVI. 124.
Zink, Unveränderlichkeit der Wellenlängen im Funken- und Bogenspektrum LVI. 122.
Zinksulfat, Mischkristalle von Mangansulfat und ihm zwischen 0 und 39° LIV. 111.
Zinn, Komplexsalze des vierwertigen LIV. 252.
Zinnhalogenüre, die Reduktion von Nitrokörpern durch sie LVI. 1.
Zinnoxydullösungen, Reduktion von Nitrokörpern durch alkalische LVI. 385.
Zucker, Vergärung dess. ohne Enzyme LVII. 1.
Zustandsgleichung, Veränderung der Grösse *b* der Z. als Quasiverkleinerung des Moleküls LIV. 761.

---